

REMERCIEMENTS.....	9
INTRODUCTION GENERALE	11
chapitre I.....	17
LES BASES DU FONCTIONNEMENT DES TRANSISTORS ORGANIQUES COUCHES MINCES OTFT (ORGANIC THIN FILM TRANSISTORS)	17
I. LES SEMI CONDUCTEURS ORGANIQUES.....	18
I.1. Une vue simple du schéma de bandes d'un semi conducteur organique.	18
I.2. Polymères et petites molécules.	20
II. LE CARACTERE SEMI CONDUCTEUR DES MATERIAUX ORGANIQUES.	22
II.1. Les trois états électroniques de l'atome de carbone.	22
II.2. Comment on en est venu aux structures dites conjuguées.	25
II.3. Description générale des états polaroniques.	29
II.4. Les propriétés spécifiques des états polaroniques.	32
II.5. Comparaison entre semi conducteurs minéraux et semi conducteurs organiques.	34
III. STRUCTURE ET MODE DE FONCTIONNEMENT DES TRANSISTORS ORGANIQUES.....	37
III.1. Géométrie des transistors organiques.....	37
III.2. Les bases du fonctionnement d'un OTFT	41
III.3. Les paramètres nécessaires pour caractériser les OTFTs.....	46
IV. MODELISATION ANALYTIQUE DU COURANT DE DRAIN.....	53
IV.1. Equation différentielle du courant de drain I_{DS}	55
V. LE MODELE FONCTIONNEL D'UN OTFT.	61
V.1. Les mécanismes d'échange de charges entre les centres de défaut et les bandes d'énergie.....	62
V.2. Modélisation du régime d'accumulation de trous	67
V.3. Le courant de drain et le courant total.....	69
V.4. Les régimes de fonctionnement.....	72
Chapitre II	77
TECHNIQUE EXPERIMENTALES ET MATERIAUX UTILISES	77
I. METHODES DE CARACTERISATIONS MORPHOLOGIQUE ET CRISTALLOGRAPHIQUE DES COUCHES MINCES.	77
II. Microscopie à force atomique	77
II.2. Mesure d'épaisseur et visualisation par microscopie électronique à balayage..	80
II.3. Diffraction par rayons X	82
III. METHODES DE CARACTERISATION ELECTRIQUE DES COUCHES MINCES.....	83
III.1. Mesure de la conductivité par la méthode des quatre pointes	83
III.2. Mesure de la capacité électrique	84
III.3. Description du banc expérimental de tracé des caractéristiques des transistors:	85
III.4. Mesure de la transmission optique	86
IV. TECHNIQUES DE DEPOT DES COUCHES POUR OTFT.....	86
IV.1. Généralités sur la pulvérisation magnétron	86
IV.2. Le dépôt à la Tournette ou " spin coating "	90
IV.3. L'évaporation sous vide	91

IV.4. La sérigraphie	93
V. LES MATERIAUX UTILISES.	94
V.1. Les substrats.	94
V.2. Les isolants de grille.....	96
V.3. Les contacts de grille, Drain et Source.....	98
CHAPITRE III.....	105
ELABORATION DES DEPOTS : ETUDE EXPERIMENTALE	105
PARTIE 1 :	105
OPTIMISATION DES PROPRIETES DES COUCHES D'ITO DEPOSEES PAR PULVERISATION MAGNETRON.	105
I. LA PULVERISATION MAGNETRON DE L'ITO	106
II. TRAVAUX PRELIMINAIRES ET PREPARATION DES ECHANTILLONS. .	106
II.1. Nettoyage de la cible et contrôle de la température.	107
II.2. Contrôle de l'épaisseur déposée suivant la puissance.....	108
III. CARACTERISTIQUES ELECTRO-OPTIQUE DE L'ITO SUIVANT LES PARAMETRES DE DEPOT.	110
III.1. Comparaison des caractéristiques électriques et optiques de l'ITO, en fonction de la puissance plasma, déposé sur verre et sur CR39	110
III.2. Influence du taux d'oxygène	113
III.3. Etude systématique en fonction de la puissance.	116
III.4. Analyse de la topologie des couches d'ITO par AFM.....	119
III.5. Analyse cristallographique par diffraction de rayons X.....	120
IV. EFFET DE LA TEMPERATURE	121
IV.1. Effet de la température du substrat pendant la croissance.	121
IV.2. Effet d'un recuit.	122
PARTIE 2:.....	124
LES CAPACITES MIM (Métal Isolant Métal) TECHNIQUES DE FABRICATION.	124
I. EMPILEMENT A REALISER, GEOMETRIE ET CONTRAINTES PHYSIQUES A RESPECTER.....	124
I.1. Géométrie des capacités.....	125
I.2. Etalonnage de l'épaisseur des couches d'isolant de grille polymère.	126
II. FABRICATION ET TESTS ELECTRIQUES ET OPTIQUES DES CAPACITES ITO/POLYMERE/ITO	128
II.1. Résultats avec le PMMA.....	128
II.2. Résultats avec le PVP, caractérisation électrique.	129
II.3. Résultats avec le PVP, caractérisation optique.	130
III. APPORT D'UNE COUCHE D'OXYDE DE NICKEL NiO.....	131
CHAPITRE IV	137
ELABORATION ET CARACTERISATION DE TRANSISTORS ORGANIQUES TRANSPARENTS ET DE TRANSISTORS ORGANIQUES OBTENUS PAR SERIGRAPHIE.....	137
I. OTFTs AVEC ELECTRODES EN OR.....	138
I.1. Conditions de fabrication des transistors à électrodes en or	138
I.2. Caractérisation topologique des couches de pentacène sur PMMA	139
I.3. Caractérisation topologique des couches de pentacène sur PVP	141
I.4. Caractérisations électriques des transistors	141
I.5. Choix de l'épaisseur de pentacène	146
II. OTFTs AVEC ELECTRODES EN ITO.....	148
II.1. Cas où l'isolant de grille est en PMMA	148

II.2.	Cas ou l'isolant de grille est en PVP	150
II.3.	Récapitulatif PMMA- PVP	151
II.4.	OTFTs avec deux couches d'isolant	152
III.	OTFTs TRANSPARENTS SUR SUPPORT PLASTIQUE	154
IV.	FABRICATION ET CARATERISATION DES TRANSISTORS TOP CONTACT.....	155
V.	FABRICATION D'OTFTs PAR SERIGRAPHIE.....	157
V.1.	Conditions générales de fabrication	157
V.2.	Fabrication des écrans de sérigraphie.....	158
V.3.	Choix et ajustement des paramètres d'impression	159
V.4.	Caractéristiques électriques de transistors réalisés en utilisant la technique de sérigraphie	161
CONCLUSION.....		167

A mes parents,

A ma femme SAFAA et mon fils ALI,

A mon frère ALI.

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans cette **thèse** a été effectué au sein du laboratoire **CNRS, UMR 6172**, Institut de recherche **XLIM, Département MINACOM** de l'**Université de Limoges**.

J'exprime mes sincères remerciements au professeur **M. Jean pierre MOLITON** pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour m'avoir confié ce travail.

Ce travail a été effectué sous la direction de **M. Thierry TRIGAUD**, Maître de Conférence à l'Université de Limoges, auquel je tiens à exprimer tous mes remerciements pour son aide, son expérience et ses connaissances et je lui exprime ma sincère reconnaissance pour sa disponibilité et pour ses qualités scientifiques et humaines.

Je remercie aussi **M. Jean Paul PARNEIX, Professeur** à l'Université de Bordeaux et **M. Philippe BENECH, Professeur** à l'Université de Grenoble d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse.

J'exprime mes remerciements aussi à **M. Kamal LMIMOUNI** et **M. Alain LAMURE** d'avoir accepté d'être les examinateurs de ma thèse.

Je tiens également à remercier **M. Bernard RATIER, M. Rémi ANTONY, johann BOUCLE, M. Bruno LUCAS, Mme. Annie BESSAUDOU** et **Mme. Catherine DI BIN** pour leurs soutiens.

Je tiens aussi à remercier **M. Michel CLAMADIEU** pour son aide précieuse et ses nombreuses qualités ainsi que **Mme. Marie laure GUILLATE** pour sa gentillesse et son dévouement.

Ensuite, je remercie Mme. **Valérie COUDERT** de l'**ENSCI** de Limoges pour les études réalisées par analyse AFM.

Enfin, mes remerciements vont aussi aux **Thésards** du laboratoire et à tous ceux et celles qui m'ont soutenu et encouragé pendant mes années de thèse

Introduction

INTRODUCTION GENERALE

Les développements en microélectronique et optoélectronique organiques, dont les débouchés et les nombreuses perspectives d'applications pratiques laissent envisager une véritable révolution, sont le fruit d'intenses travaux ; ces derniers stimulent de nouvelles recherches dans ce domaine de l'électronique organique maintenant reconnu comme une thématique majeure. Ces dernières années ce nouveau champ de recherche communément appelé « électronique plastique » a connu un progrès considérable, et les composants optoélectroniques organiques sur supports souples commencent à sérieusement motiver quelques industriels.

Il faut remonter à la fin des années 70 pour expliquer la naissance de l'électronique plastique. En effet, c'est en 1977 que Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid et Hideki Shirakawa démontrèrent l'existence de polymères à forte conductivité. Leur recherche a été couronnée par le prix Nobel de Chimie en 2000. Pour qu'un polymère puisse conduire l'électricité, il doit au moins comporter alternativement des liaisons simples et doubles entre ses atomes de carbone. Pour améliorer cette conduction, il peut être « dopé », ce qui consiste à enlever des électrons (par oxydation) ou à en ajouter (par réduction).

Ces lacunes ou ces électrons supplémentaires permettent un transport de charges tout au long de la molécule qui devient ainsi conductrice d'électricité. Ces travaux ont ouvert un domaine entièrement nouveau et aujourd'hui les polymères conducteurs sont devenus un champ de recherche majeur pour les chimistes comme pour les physiciens.

Ces matériaux présentent la possibilité d'être déposées en couches minces par des procédés de fabrication de la microélectronique, dans des conditions de bas coût, afin de réaliser des transistors, des diodes, des cellules solaires, des composants optoélectroniques et même des dispositifs.

En ce qui concerne les transistors organiques, leurs applications sont nombreuses : les circuits logique/mémoire pour la réalisation d'étiquettes électroniques intelligentes de type RFID (Radio Frequency Identification), les circuits de commande pour les écrans à matrice active, les capteurs de gaz et biologiques, les détecteurs optiques (phototransistors)... L'ensemble de ces applications nécessite que ces composants soient performants, tout en présentant une bonne stabilité et une durée de vie acceptable. Le challenge technologique qui doit être résolu au cours des prochaines années est la durée de vie de ces dispositifs car les

Introduction

matériaux organiques semi conducteurs sont sensibles à l'oxygène et à l'humidité, mais ils peuvent présenter des avantages incontestables sur les technologies classiques : souplesse, transparence et procédés d'élaboration à bas coût sur de grandes surfaces.

Le laboratoire est impliqué dans la conception de composants optoélectroniques organiques depuis de nombreuses années. Un des points essentiels à améliorer concerne la qualité des interfaces qui conditionne, d'une part, l'injection/extraction des charges, et d'autre part, la diffusion/génération des impuretés (oxygène...) dans les couches actives. C'est pourquoi le laboratoire a développé des techniques de fabrication spécifiques. On notera parmi les dernières nées qui font notamment l'objet d'une partie des études exposées dans ce mémoire : la pulvérisation magnétron continue de cibles d'oxydes métalliques pour la fabrication d'électrodes conductrices transparentes et les barrières anti-diffusion d'atomes aux interfaces.

Plus précisément, l'objectif de ce travail consiste à réaliser des oxydes transparents et conducteurs de façon reproductible pour insertion dans des nouveaux composants optoélectroniques organiques et hybrides. Il s'agit d'évaluer de nouvelles structures électroniques dans le but d'améliorer les performances des composants actuels (OLED et OTFT). Ainsi, l'étude de transistors organiques en couches minces sera développée.

Le sujet de thèse a pour objet la conception, la fabrication et la caractérisation, de transistors à effet de champ organiques transparents, en technologie couches minces, pour des applications type commande de pixel sur support organique.

Plusieurs applications de ces composants sont envisagées :

- En optique ophtalmique où la fabrication d'un circuit électronique invisible dans le verre permet d'envisager la commande électrique d'un changement local de couleur ou d'indice et in fine de la convergence du verre,
- Dans le domaine des écrans plats, rigides ou souples, où une telle technologie permettrait de placer l'électronique de commande sur la face avant de l'écran.

Mon travail est focalisé, dans un premier temps, sur l'évolution, la compatibilité et le coût de fabrication de la couche d'isolant et des contacts électroniques de drain source et grille par des technologies basses températures compatibles avec un substrat polymère.

1. Le choix de l'isolant polymère se fera à travers :

- Les propriétés intrinsèques (le matériau retenu devra présenter une bonne transparence et éventuellement une forte permittivité diélectriques).

Introduction

- La résistance à la diffusion (lors du dépôt des contacts électriques ou du semi conducteur organique, les propriétés d'isolant électrique devront être conservées).
- La méthode de dépôt.

2. Les contacts à base d'oxyde métallique seront évalués et optimisés :

Dans un second temps, les études se focaliseront sur le transistor complet sur lequel nous devons chercher à améliorer les caractéristiques $I_{DS}=f(V_{DS})$ et $I_{DS}=f(V_{GS})$ en mode continu :

- par le choix de la structure (top contact, bottom contact),
- à travers l'optimisation de l'injection des porteurs,
- En optimisant l'interface isolant semi conducteur (rugosité),

Nous terminerons par l'évaluation d'une technologie d'impression bas coût, la sérigraphie dans le cadre de la réalisation de circuits sur support souple.

Le travail présenté ici est organisé de la manière suivante :

- Dans le premier chapitre, nous nous proposons de faire des rappels sur les bases du fonctionnement des transistors organiques couches minces OTFTs (ORGANIC THIN FILM TRANSISTORS). Les propriétés électriques seront étudiées , en détaillant un peu la notion de semi conduction dans ces matériaux et les modes de transports. Puis, nous décrirons le mode de fonctionnement des transistors organiques (OTFT) ainsi que la modélisation analytique du fonctionnement d'un transistor en couches minces, notamment les équations différentielles du courant I_{DS} . Pour terminer, Nous présenterons une modélisation originale que nous appellerons " fonctionnelle " du fonctionnement des OTFTs. Enfin, nous nous intéresserons plus précisément à la géométrie des transistors.
- Dans le deuxième chapitre, pour mieux comprendre comment sont liés les résultats expérimentaux et les impératifs de manipulation, nous présentons dans un premier temps les outils de caractérisation et dans un second temps, sans être exhaustif, les propriétés physiques des matériaux organiques et de l'oxyde métallique entrant dans la fabrication des transistors organiques à couches mince et des circuits logiques.

Introduction

- Dans Le troisième chapitre, nous exposons les types de caractérisations électriques, optiques, morphologiques et structurales des couches minces d'oxydes transparents et conducteurs (OTCs). Nous avons étudié l'ITO (oxyde d'indium et d'étain) et l'apport des couches d'oxyde de nickel déposées par la technique de pulvérisation magnétron continue.

- Le quatrième chapitre est consacré à l'étude des propriétés électro-optiques du transistor organiques notamment l'effet de l'épaisseur de semi conducteur organique (pentacène), la mobilité des trous, la transmission optique et l'effet d'isolant de grille sur l'OTFT. Dans un premier temps, nous avons caractérisé et optimisé, en fonction de la tension appliquée aux électrodes, les transistors à base de pentacène pour la longueur de canal de 200 μ m et une largeur de 2mm. Dans un deuxième temps, nous avons élaboré et caractérisé des transistors organiques avec deux types d'isolant de grille (PMMA et PVP) puis nous avons comparé les deux structures d'OTFT. Nous terminerons par les premiers travaux sur la sérigraphie. L'électronique imprimée est une technologie relativement nouvelle qui peut être définie comme l'impression de composants électroniques sur des supports tels que le papier, le plastique ou le textile en utilisant des procédés d'impression standard. Nous présenterons, d'une part, l'optimisation des paramètres de sérigraphie notamment la distance entre tamis et substrat et d'autre part la réalisation et l'optimisation des transistors organiques à base de pentacène, où mis à part ce dernier, tout est déposé par sérigraphie.

CHAPITRE I

**LES BASES DU
FONCTIONNEMENT DES
TRANSISTORS ORGANIQUES
COUCHES MINCES OTFTs
(ORGANIC THIN FILM
TRANSISTORS)**

CHAPITRE I

LES BASES DU FONCTIONNEMENT DES TRANSISTORS ORGANIQUES COUCHES MINCES OTFT (ORGANIC THIN FILM TRANSISTORS)

Les matériaux organiques sont probablement dans la situation d'accomplir la prochaine révolution de l'industrie de l'électronique. Ils présentent en effet la possibilité d'être déposés en couches minces par des procédés de fabrication de la microélectronique, dans des conditions de bas coût.

La découverte de leurs propriétés conductrices d'électricité dans les années 70 a donné lieu en 2000 à l'attribution du prix Nobel de Chimie (A. J. Heeger, A. G. Mac Diarmid, H. Shirakawa).

L'électronique organique ou "électronique plastique" introduit des matériaux organiques en lieu et place des semi conducteurs minéraux classiques, afin de réaliser des transistors [1,2], des diodes [3,4], des cellules solaires [5], des composants optoélectroniques [6,7] et même des dispositifs [8].

Les transistors organiques à effet de champ sont particulièrement intéressants, car leurs procédés de fabrication sont beaucoup moins complexes et moins coûteux que leurs équivalents à base de matériaux inorganiques. Les OTFTs (Organic Thin Film Transistors, ou transistors organiques en couches minces) ne sont pas destinés à remplacer les transistors conventionnels, mais ils peuvent néanmoins s'imposer dans une large gamme d'applications ne demandant pas de forte intégration comme le "papier électronique", les étiquettes intelligentes bas coût (RFID) [8] et l'électronique flexible grande surface, comme les circuits de commande pour les écrans à diodes électroluminescentes organiques [9,10], ou encore les panneaux solaires à base de cellules photovoltaïques [11]. Mais à cette situation idyllique s'opposent deux points négatifs qui sont un comportement dynamique plus lent et une intégration plus faible. La limitation actuelle au développement de la technologie organique provient des relatives faibles caractéristiques électroniques intrinsèques des matériaux

organiques (mobilité électronique, stabilité...) et également de leurs difficultés de mise en œuvre (problème des solvants).

Le domaine de l'électronique organique est en forte croissance. Les travaux sur les premiers transistors organiques datent des années 80 et, depuis, leurs performances n'ont cessé d'être améliorées. La faible conductivité des semi conducteurs organiques implique que les transistors organiques ne peuvent rivaliser avec les transistors à effet de champ à base de semi conducteurs minéraux monocristallins, pour les applications qui demandent de grandes vitesses de commutation.

Dans ce premier chapitre général, nous présentons tout d'abord, les semi conducteurs organiques (SCO), en détaillant un peu la notion de semi conduction dans ces matériaux. Puis nous décrivons le mode de fonctionnement des transistors organiques (OTFT) ainsi que la modélisation analytique du fonctionnement d'un transistor en couche mince, notamment les équations différentielles du courant I_{DS} . Nous présenterons enfin une modélisation originale que nous appellerons " fonctionnelle " du fonctionnement des OTFTs. Enfin, nous nous intéresserons plus précisément à la géométrie des transistors.

I. LES SEMI CONDUCTEURS ORGANIQUES.

I.1. Une vue simple du schéma de bandes d'un semi conducteur organique.

Les semi conducteurs sont des matériaux dont la conductivité électrique se situe à mi-chemin entre celle des métaux et celle des isolants entre $10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ et quelques S.cm^{-1} . Les diodes et les transistors à la base de l'électronique moderne sont constitués de matériaux semi conducteurs. Jusqu'aux années 1950, on pensait que les plastiques, autrement dit une certaine catégorie de matériaux organiques, étaient uniquement des isolants. Ce n'est plus vrai de nos jours.

La plupart des semi conducteurs organiques sont des polymères " conjugués ". Dans ces matériaux, la structure de la molécule alterne les liaisons simples entre atomes de carbone et les liaisons doubles. Les électrons y sont délocalisés, ce qui permet le transport de charges à travers la molécule.

Les liaisons carbone-carbone, dites covalentes, lient deux atomes identiques et résultent d'un partage des électrons de valence qui se répartissent alors sur des orbitales moléculaires communes aux deux atomes. On admet couramment que ces liaisons moléculaires

s'obtiennent par superposition des orbitales atomiques [12] ; plus précisément, les fonctions d'onde dont elles résultent sont obtenues par combinaison linéaire des fonctions d'onde atomiques (LCAO, Linear Combination of Atomic Orbitals).

L'orbitale électronique est la manifestation physique de la présence dans l'espace d'un ou de plusieurs électrons d'un niveau d'énergie donné. Elle est mathématiquement décrite par la densité de probabilité de présence $p[x, y, z]$ de cet ou de ces électrons dans l'espace.

Etant donné que cette fonction est souvent faiblement convergente pour une des trois variables d'espace ou les trois tendant vers l'infini, on procède par troncature en définissant le volume à l'intérieur duquel on a 90% de chance de trouver cet ou ces électrons. Ainsi $\int_{-\infty}^{+\infty} p(z) dz = 1$ dans un modèle à une dimension.

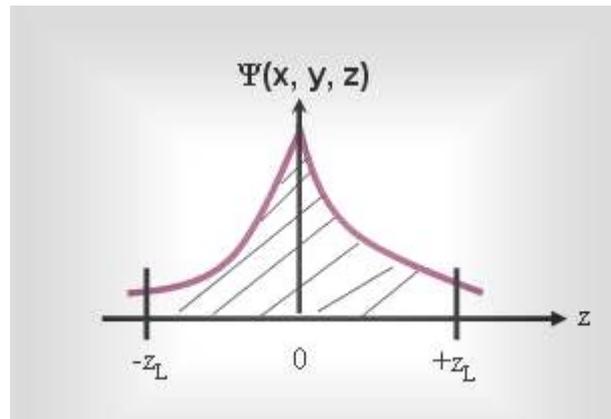


Figure I.1 : fonction d'onde d'un électron suivant la variable d'espace z .

Par définition, la troncature a lieu en z_L est tel que $\int_{-z_L}^{+z_L} p(z) dz = 0,9$ (I.1)

Le volume hachuré dans la figure I.1, ainsi déterminé, définit l'orbitale électronique.

La densité de probabilité de présence $p(z)$ est définie par l'équation suivante :

$$p(z) = \Psi(z) \cdot \Psi^*(z) \quad (\text{I.2}),$$

si $\Psi(z)$ est la fonction d'onde et $\Psi^*(z)$ sa conjuguée.

L'énergie E est reliée à l'orbitale (on dit ainsi, mais en toute rigueur, à la fonction d'onde) par l'équation statique de Schrödinger :

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2}(z) + [E - V(z)]\Psi(z) = 0 \quad (\text{I.3}),$$

où $V(z)$ est l'énergie potentielle.

L'équation différentielle est du second ordre. Elle admet classiquement deux solutions pour E , correspondant à une énergie liante (négative) et une antiliante (positive) dans le cas d'un électron. Lorsque on se trouve dans un solide où un grand nombre d'électrons est concerné, il y a autant d'équations que d'électrons, et ces équations sont couplées entre elles.

Mathématiquement, et physiquement, on ne sait pas résoudre (on ne sait pas aller au delà de trois corps c'est-à-dire qu'il est impossible de calculer par la mécanique quantique : l'énergie, la localisation dans le temps et la localisation dans l'espace en même temps).

Seules des méthodes quantiques d'approximations de chimie permettent dans certains cas de résoudre le problème.

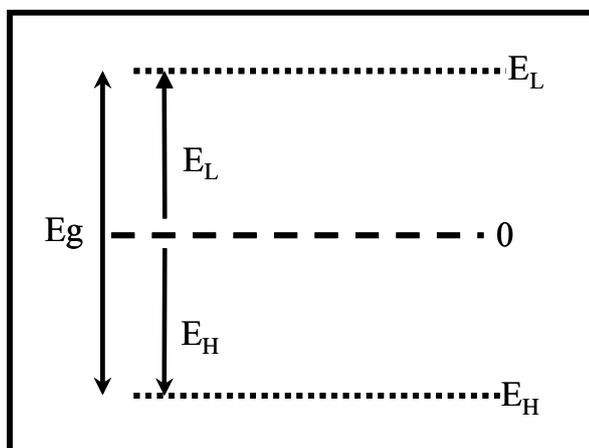


Figure I.2 : Schéma simpliste de bandes électroniques dans un semi-conducteur organique.

Lorsque deux orbitales atomiques s'associent, elles donnent naissance à deux orbitales moléculaires dont les fonctions d'onde sont complexes conjuguées l'une de l'autre. Qu'il s'agisse d'électrons σ ou d'électrons π , on obtient une énergie (figure I.2) :

- Positive, correspondant à l'orbitale anti-liante. Elle forme l'équivalent de la bande de conduction, la bande LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital): E_L .
- Négative, correspondant à l'orbitale liante. Elle forme l'équivalent de la bande de valence, la bande HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) : E_H

L'écart entre ces deux niveaux définit l'équivalent d'une bande interdite (band gap): E_g .

I.2. Polymères et petites molécules.

Il est habituel de distinguer deux catégories de matériaux organiques : les polymères et les petites molécules (oligomères). Les petites molécules sont souvent évaporées thermiquement sous vide et les polymères déposés à la tournette. Cependant ce n'est qu'une généralité ; on peut étaler certaines petites molécules à la tournette (spin coating), et évaporer certains polymères. Dans ce dernier cas, ils peuvent se fractionner en de plus petites molécules constituant des oligomères.

En fonction du type de substrat (plastique, verre....etc.), en fonction de l'application à laquelle est destiné le dispositif et de la forme suivant laquelle se présente le matériau organique, on utilise l'une ou l'autre technique.

La figure I.3 représente les deux natures fondamentales de structures moléculaires rencontrées dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique organiques :

- les polymères,
- les petites molécules,

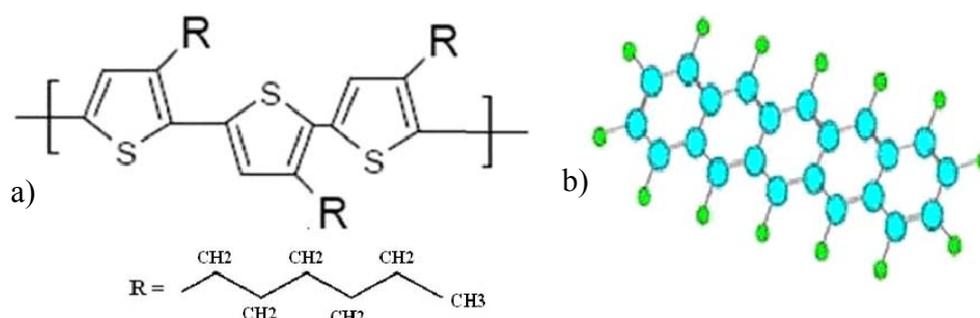


Figure I.3 : représentation des deux modèles de base des structures moléculaires fonctionnalisées.

a) : un polymère largement utilisé dans les transistors organiques, le P3HT (poly (3-hexylthiophène) ; semi conducteur type p

b) : une petite molécule, le pentacène avec cinq cycles de benzène, semi conducteur de type p.

Les spécialistes des dispositifs photosensibles préfèrent les petites molécules, en raison du rendement quantique photon-électron qui y est plus élevé. Par contre, pour l'électronique, l'école de Cambridge préfère les polymères, car elle pense que la délocalisation électronique peut y être plus importante, favorisant ainsi un meilleur transport de charges et, par voie de conséquence, une meilleure mobilité électronique. Les deux arguments se défendent, mais la pratique tend à prouver que l'avantage que présenteraient les polymères ne se concrétise pas dans la réalité, à cause de la présence probable de défauts.

La différence entre ces matériaux se situe au niveau de la taille de la molécule. Un polymère est une macromolécule dont la structure se répète régulièrement en de longues chaînes constituées d'entités élémentaires, les monomères. Les petites molécules regroupent des oligomères qui ne sont constitués que de quelques monomères.

Les matériaux les plus utilisés pour la réalisation d'OTFT sont les petites molécules, et le pentacène en particulier. Il possède des mobilités en trous supérieures à celles des polymères. Il peut être déposé par évaporation sous vide ou à partir d'un précurseur [13].

Les films préparés à partir d'une solution, qu'il s'agisse de petites molécules ou de polymères, présentent toujours des mobilités de porteurs inférieures à celles des couches minces obtenues par évaporation sous vide.

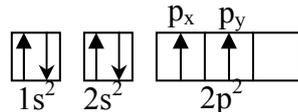
Les polymères sont, par contre, souvent mis en oeuvre par des techniques de type voie humide : tournette [14], tirage [15], impression jet d'encre [16] (ink jet printing), et par impression de motifs (screen printing) [17]. La simplicité de ces techniques de fabrication confère aux polymères un intérêt croissant pour les dispositifs en grande surface. Cependant, la structure des films moléculaires obtenue est en général faiblement organisée, ce qui n'aide pas au transport de charges. Ainsi, les petites molécules présentent des mobilités qui peuvent atteindre quelque $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, alors que les mobilités maximales pour les polymères sont de l'ordre de quelques $10^{-1} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et plutôt même entre 10^{-3} et $10^{-2} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [18].

II. LE CARACTERE SEMI CONDUCTEUR DES MATERIAUX ORGANIQUES.

II.1. Les trois états électroniques de l'atome de carbone.

II.1.1 Etat de l'atome isolé.

C'est celui de l'état naturel, décrit par la structure électronique : $1s^2 2s^2 2p^2$:



L'atome de carbone semble donc bivalent, comme semble l'attester la molécule de CO_2 . Mais alors comment expliquer l'existence d'une molécule de méthane CH_4 où l'atome de carbone semble tétravalent ?

II.1.2 Etat de l'atome hybridé sp^3 .

Pour comprendre l'existence de CO_2 , aussi bien que de CH_4 , il est nécessaire de faire l'hypothèse de l'existence d'un état excité intermédiaire de l'atome de carbone.

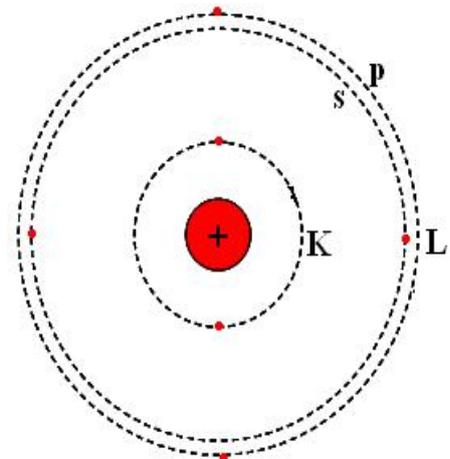


Figure I.4.a : Schéma simple de l'état de l'atome de carbone isolé.

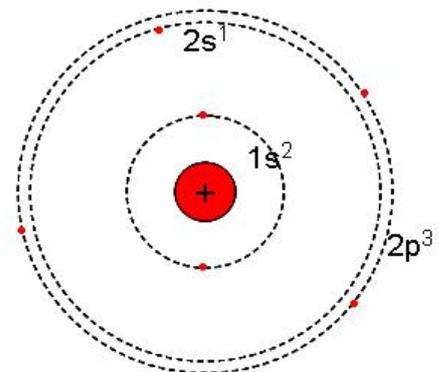
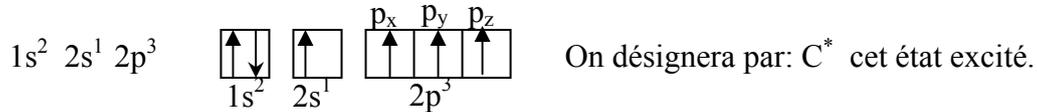


Figure I.4.b : Schéma simplifié de l'état excité C^* de l'atome de carbone.

a) - Etat excité de l'atome de carbone

Cet état correspond au passage d'un électron de la couche 2s à la couche 2p.

La structure électronique résultante est par conséquent :

b) - Etat hybridé sp^3

Au sein d'une molécule comme le méthane CH_4 , l'atome de carbone apparaît tétravalent. Les états atomiques de l'état excité précédant se présentent dans une configuration où les quatre atomes de la deuxième couche sont dans un état énergétique équivalent. L'électron unique de la sous-couche 2s et les trois électrons de la sous-couche 2p sont réunis sur un même niveau $2sp^3$, dit hybride, parce que il résulte du mélange d'un niveau s à un électron et d'un niveau p à trois électrons ; $1s^2 2sp^3$. Quatre électrons sont concernés par l'hybridation ; on dit que l'indice de coordination est quatre (figure I.4.c).

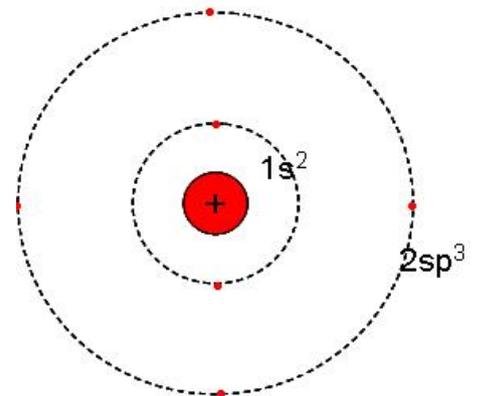
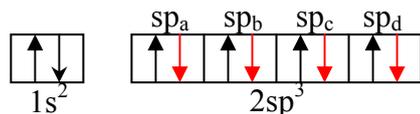


Figure I.4.c : Schéma simplifié de l'état hybridé sp^3 de l'atome de carbone.

L'état quantique des électrons de l'atome de carbone dans une telle liaison est donc :



(En rouge dans chaque case se trouve l'électron apporté par l'atome voisin dans la direction, a ou b, ou c, ou d plaçant les électrons dans l'état moléculaire σ) (figure I.4.c).

L'atome de carbone se situe au centre d'un tétraèdre et les directions des liaisons avec ses voisins sont celles qui lient cet atome aux quatre sommets du tétraèdre.

L'angle valenciel entre deux directions de liaison est de $109^\circ 28 \text{ min}$ et la distance C-H = $1,07 \text{ \AA}$ (figure I.4.d).

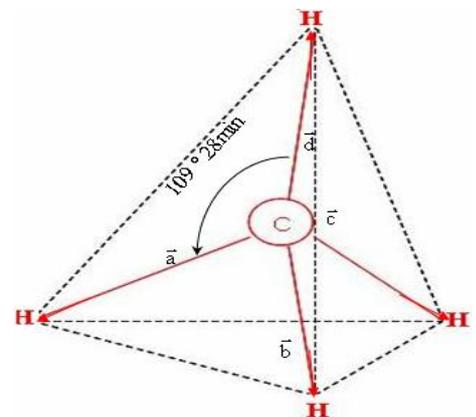


Figure I.4.d : structure tétragonale de l'hybridation sp^3 . La longueur de la liaison C-H vaut $1,07 \text{ \AA}$ dans la molécule CH_4 .

C'est également la structure du diamant, en remplaçant les quatre atomes d'hydrogène par quatre atomes de carbone. La distance C-C est alors de 1,54 Å et l'énergie de liaison de chaque liaison C-C est de 80 Kcal/mole.

II.1.3 Etat de l'atome hybridé sp^2 .

C'est l'état rencontré dans la molécule d'éthylène C_2H_4 (figure I.6.a), dans lequel l'atome de carbone apparaît trivalent. La différence avec l'état précédent se situe au niveau des longueurs de liaison. Celle entre atomes de carbone C-C vaut 1,34 Å et celle des liaisons C-H vaut 0,97 Å.

L'indice de coordination est trois parce que seulement trois électrons participent à l'hybridation : l'électron $2s^1$ de C^* et deux électrons p de $2p^3$ de C^* . Ils donnent ainsi naissance à l'état hybride sp^2 . On remarque qu'il reste un seul électron dans l'état p.

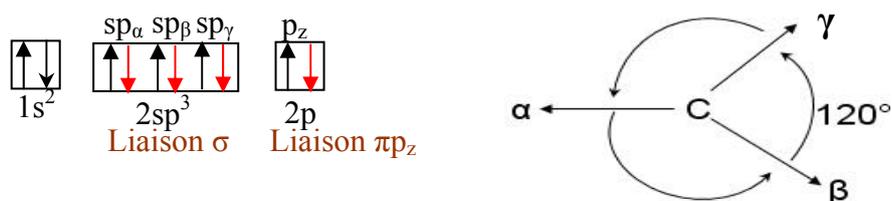


Figure I.4.e : Etat quantique et directions valencielles de l'état hybridé sp^2 du carbone.

Cet électron possède son orbitale orientée selon la direction z orthogonale au plan défini par les orbitales des électrons sp_α , sp_β et sp_γ .

Cependant, on observe que :

- La molécule d'éthylène est plane.
- Les trois angles valenciel C-C et C-H autour d'un même atome de carbone sont égaux et valent 120° .

Les trois électrons $2sp^2$ s'hybrident avec les électrons des trois atomes voisins pour former une orbitale moléculaire σ dans l'axe de la direction reliant les atomes entre eux. L'électron $2p_z$ voit son orbitale se recouvrir latéralement (et non dans l'axe) avec celle de l'atome de carbone voisin et constituer une orbitale moléculaire πp_z (figure I.5 et I.6).

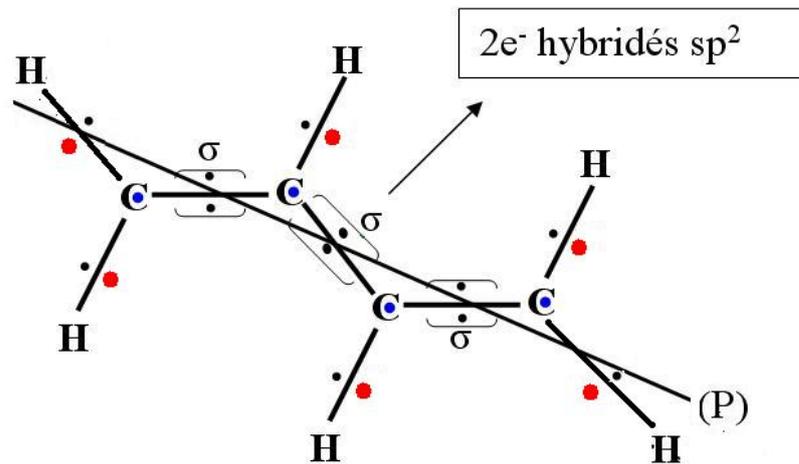


Figure I.5 : hybridation sp^2 libérant quatre électrons $2p_z$ (en bleu). En noir les électrons des liaisons σ issus des atomes de carbone. En rouge, les électrons σ issus des atomes d'hydrogène.

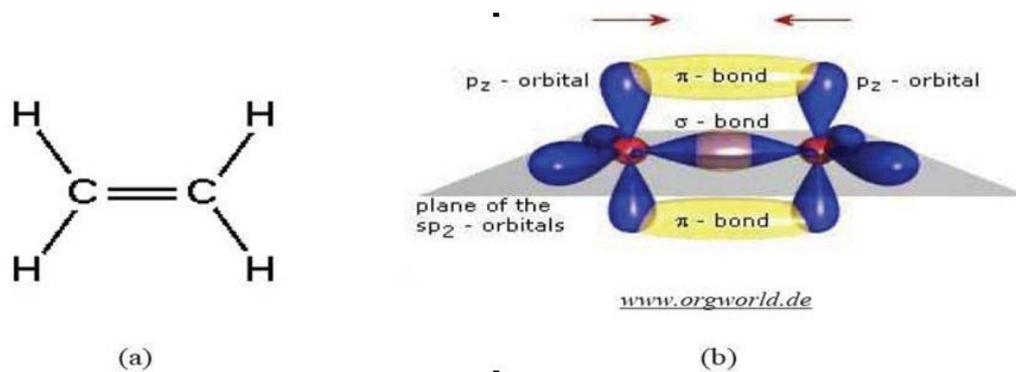


Figure I.6 : Formules chimiques de l'éthylène, association de deux atomes de carbone. (a) représente la formule plane développée et (b) donne la répartition des liaisons σ , des liaisons π (état liant occupé). Les orbitales « π » sont perpendiculaires au plan formé par les « σ ».

C'est l'ensemble de la liaison σ avec le carbone voisin et de la liaison (πp_z) qui constitue la double liaison C=C, dite éthylénique.

II.2. Comment on en est venu aux structures dites conjuguées.

La possibilité de conduction dans les semi conducteurs organiques s'explique par l'alternance des liaisons chimiques simples (C-C) et doubles (C=C). Les matériaux caractérisés par cette alternance sont dits " π -conjugués". La π -conjugaison permet la conduction intra moléculaire d'un électron.

Pour en comprendre le mécanisme, le plus simple est de considérer la structure conjuguée élémentaire du butadiène, figure I.7, dans laquelle les quatre carbones sont dans

l'état d'hybridation sp^2 . La molécule est plane. Nous allons suivre, dans ce qui suit la démarche intellectuelle de Mac Diarmid et de N.Mott, démarche qui leur a donné l'espoir que le polyacétylène pourrait se comporter comme un métal, le butadiène étant l'unité de base du polyacétylène. D'où le terme qui a été donné au polyacétylène de "métal organique".

Quand bien même ce modèle n'est pas correct, et on verra en quoi, il est à la base de la compréhension de la conduction électrique le long d'une chaîne conjuguée, et possède de ce fait une force de conviction pédagogique remarquable.

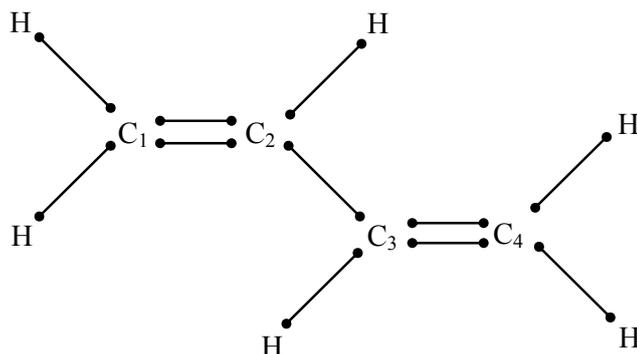


Figure I.7 : structure du butadiène sans mésomérie.

Dans l'état sp^2 , les quatre atomes de carbone sont liés entre eux initialement par trois liaisons σ , laissant libres quatre électrons $2p_z$ (figure I.6).

On se trouve alors dans la configuration de trois molécules éthylènes concaténées. L'hybridation π_z n'a pas lieu de privilégier d'avantage l'une au détriment de l'autre. Les fonctions d'onde hybridées π_z sont donc au nombre de quatre.

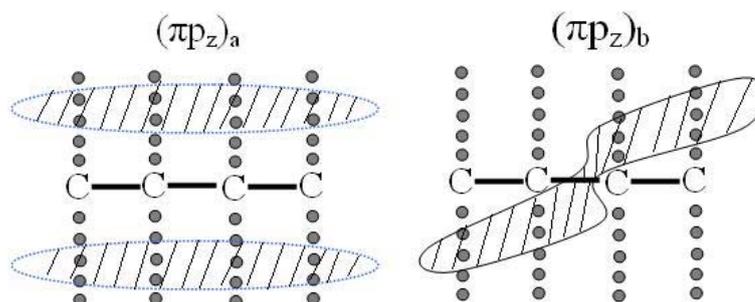


Figure I.8 : représentation des deux orbitales $(\pi_z)_a$ et $(\pi_z)_b$ illustrant l'effet de conjugaison.

Elles donnent naissance à quatre niveaux d'énergie, dont les deux plus bas sont seuls occupés. Les orbitales correspondantes sont représentées (figure I.8) en projection dans le

plan (P) passant par le centre de la liaison σ et perpendiculaire au plan occupé par la molécule. La trace de (P) est représentée sur la figure I.5.

Autrement dit, tout se passe comme s'il y avait une extension de la liaison éthylénique, dans le cas de la liaison $(\pi p_z)_a$. Les électrons $(\pi p_z)_a$ et $(\pi p_z)_b$ sont en fait délocalisés sur l'ensemble des quatre atomes de carbone, et les quatre électrons sont réparties : deux dans $(\pi p_z)_a$ et deux dans $(\pi p_z)_b$. Il existe en même temps deux autres fonctions d'onde hybridées πp_z , d'énergie supérieure aux deux précédentes, et dans un état vide : $(\pi p_z)_a^*$ et $(\pi p_z)_b^*$.

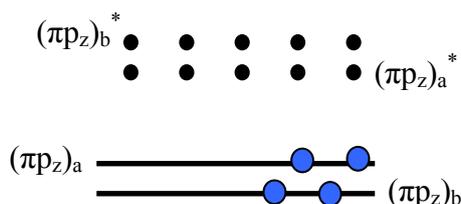


Figure I.9 : diagramme d'énergie des fonctions d'onde moléculaires πp_z dans le cas du butadiène dans sa forme résonante mésomère des figures (I.5 et I.8).

Le diagramme d'énergie de la bande πp_z montre que cette bande n'est qu'à moitié pleine. Un tel matériau est par conséquent un métal.

Le polyacétylène est la génération à n atomes de carbone, avec $n > 10\,000$ au moins, du cas précédent du butadiène. Des orbitales délocalisées sur l'ensemble de la chaîne polyacétylénique vont ainsi permettre, en principe, le transport de charges (figure I.10).

Comment imaginer maintenant le principe du transport de charges, donc de conduction électrique, dans une telle structure ? Traitons le cas, par exemple d'une conduction de type p.

A partir du schéma de bandes de la figure I.9, la présence d'un trou sur le niveau énergétique correspondant à l'orbitale $(\pi p_z)_a$ par exemple ne préjuge pas de la localisation spatiale du trou. En effet, l'orbitale correspondante est étendue sur l'ensemble de la molécule (figure I.10). Le trou sera amené à se déplacer au sein de l'orbitale suivant les forces qu'il subira. Un champ électrique, par exemple, est à même d'entraîner par la force coulombienne le mouvement du trou le long de l'orbitale $(\pi p_z)_a$, donc le long de la chaîne, transport par entraînement ("drift"). Un tel polymère est un conducteur unidimensionnel, dans la direction de la chaîne constituant le squelette de la molécule polymère. C'est cette image qui est à l'origine des travaux de Mac Diarmid depuis la fin des années 60.

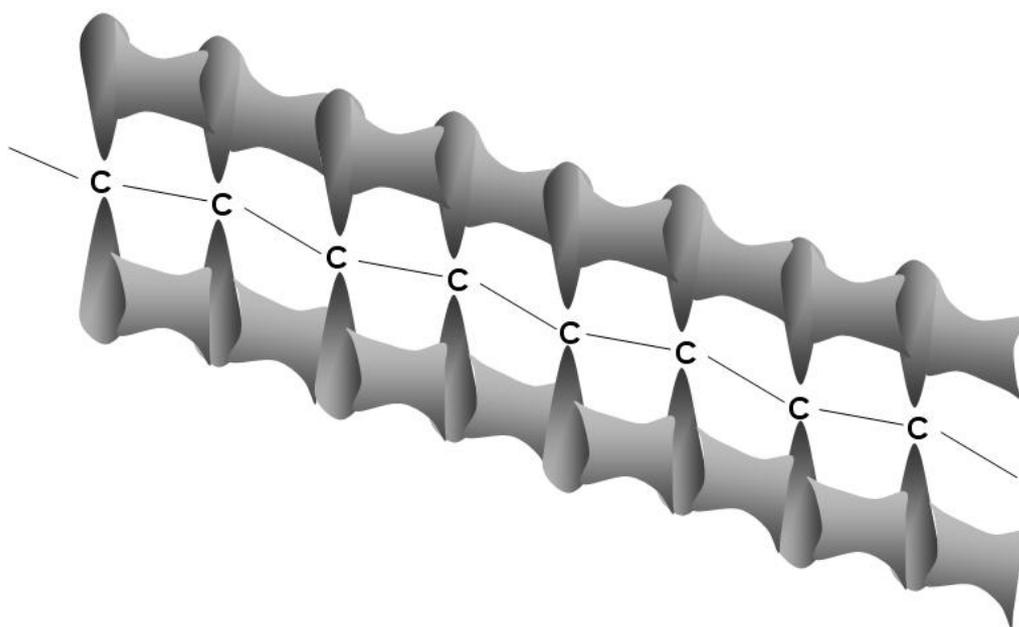


Figure I.10 : forme de l'orbitale moléculaire (π) sur une chaîne polyacétylénique.

Elle repose donc sur une représentation du transport de charge semblable à celle mise en œuvre dans les semi conducteurs minéraux traditionnels, comme le silicium, dans la plupart des cas de fonctionnement des dispositifs électroniques : le courant "drift". Cette image didactique est forte. Mais elle est fautive dans la réalité. Et pourtant, il est important de la connaître. Non pas pour l'histoire, mais davantage et de façon plus profitable, pour l'idéal vers lequel on peut essayer de progresser en matière de structure de semi conducteur organique.

Quel est donc le point d'achoppement du raisonnement précédent ? Il repose sur l'hypothèse de l'existence du même état quantique πp_z des quatre électrons $2p_z$ de la molécule de butadiène de la figure I.5, conduisant aux orbitales moléculaires $(\pi p_z)_a$ et $(\pi p_z)_b$. Bien des éléments étayaient cette hypothèse :

- ❖ Les mécanismes réactionnels de substitution mis en œuvre sur les liaisons C-H de la molécule sont sensiblement identiques,
- ❖ Les valeurs des distances inter atomiques C-C, qui montrent que les longueurs des distances C_2-C_3 et C_3-C_4 sont pratiquement semblables,
- ❖ Le caractère planaire de la molécule.

Mais ce qui n'est qu'une approximation du second ordre dans l'estimation des longueurs de liaison C-C, est en fait à l'origine d'un basculement de structure dès le moment où l'état

électronique de la molécule est changé, par extraction d'un électron (conduction p) ou injection d'un électron (conduction n). Ce phénomène est connu sous le terme de "transition métal-isolant", dont la distorsion de Peierls est à l'origine.

La structure métallique en représentation énergétique (figure I.9), comme des orbitales (figure I.10), autorisant une forme "drift" du transport de charges, bascule brutalement en structure d'un isolant.

La compréhension du phénomène s'effectue en termes de mécanique quantique qui n'ont pas leur place ici. Le cas particulier du butadiène et de son extension au polyacétylène constitue, de plus, un cas particulier de création d'une quasi-particule assez unique nommée soliton. Le cas général de la quasi-particule générée dans une structure conjuguée conduit, à l'exception du cas précédent, à la notion de "polaron", et "de bi-polaron".

II.3. Description générale des états polaroniques.

Sans entrer dans les détails, et pour faire simple, dans un polymère conjugué, dont on notera de manière générique par **Pol** la molécule, illustrée dans la figure I.11 par la molécule de PPV,

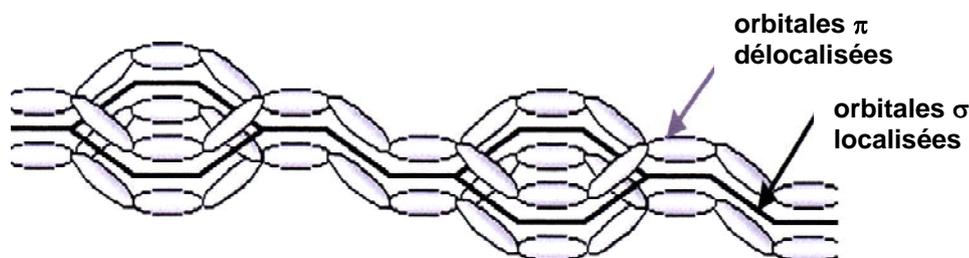


Figure I.11 : orbitales π délocalisées selon le schéma de la figure I.10 et orbitales σ localisées dans le squelette de PPV (Poly (para-phénylène vinylène)) entraînant une structure planaire du polymère.

- ❖ le dopage de type n conduit à l'état Pol^- , correspondant à l'introduction d'un électron, voire plusieurs électrons par monomère, c'est-à-dire en terme de chimie à la forme réduite de la molécule. Les principaux éléments dopants sont en conséquence les alcalins, Li, Na, K, et Cs.

- ❖ le dopage de type p conduit à l'état Pol^+ , correspondant à la perte d'un électron, voire plusieurs, par monomère, soit à la forme oxydée de la molécule. Aussi, dans ce cas, les candidats au dopage sont les halogènes, F, Cl, Br et I.

Il faut bien comprendre que l'état polaronique résulte de la présence d'un défaut localisé chargé, dont l'état stable résulte d'une relaxation mécanique à cet endroit de la chaîne moléculaire, donc à une déformation de celle-ci, de la liaison vinyle (allongement pour P^+ , raccourcissement pour P^-) dans le cas particulier du PPV.

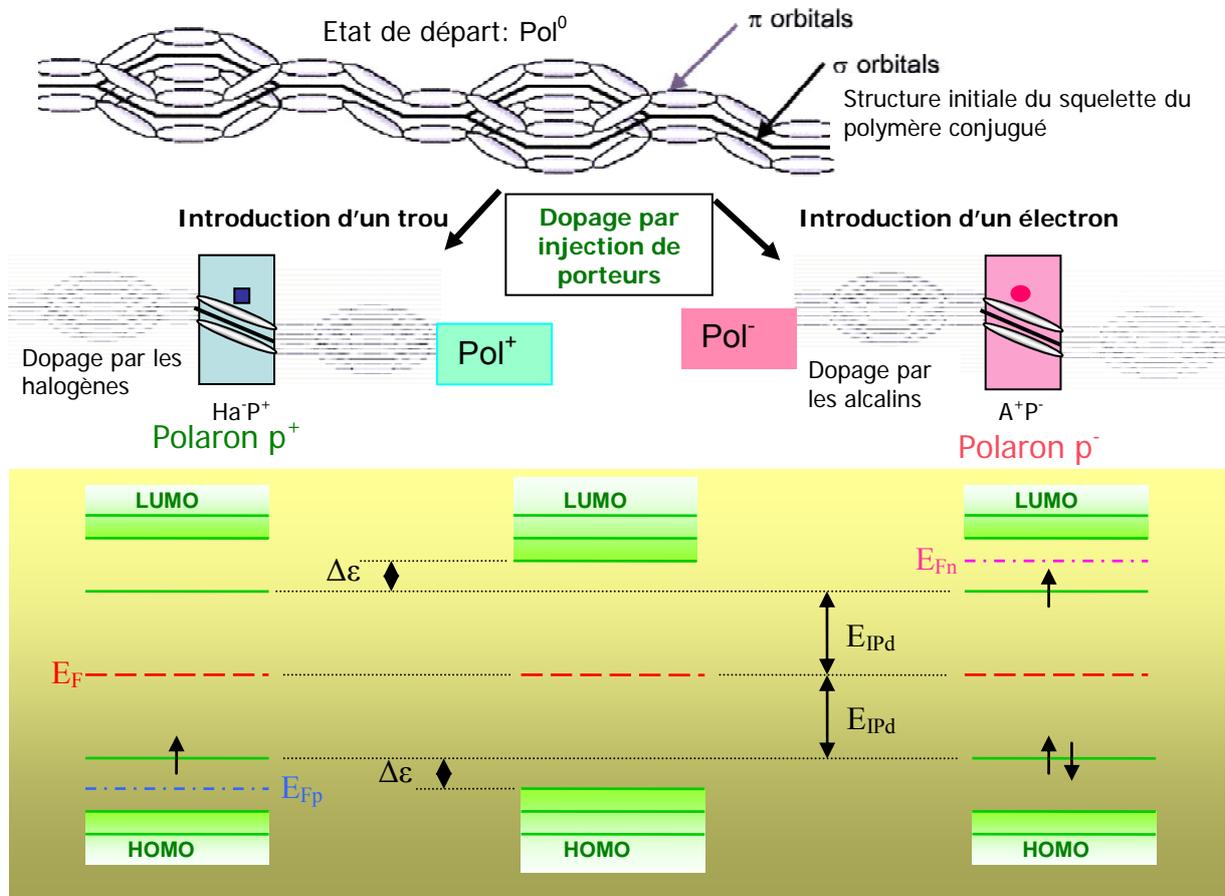


Figure 1.12.a : Principe de la formation des états polaroniques P^+ et P^- par introduction d'un trou et respectivement d'un électron dans la molécule de PPV. Ces états correspondent au dopage ou au transport de charge, la charge étant alors injectée aux électrodes en règle générale, ou par rayonnement ionisant. Les états quantiques correspondants sont illustrés dans l'encart jaune-vert. Au centre se trouve le diagramme énergétique du PPV vierge, à gauche celui de l'état polaronique P^+ , et à droite celui de P^- .

Cette déformation s'étend sur plusieurs pas du motif répétitif de la chaîne. On entend par là que dans le cas du PPV par exemple et d'un polaron P^+ (la discussion serait tout à fait similaire dans le cas d'un polaron P^-), l'allongement de la liaison vinyle par passage à l'état de

liaison simple de la double liaison centrale C=C du radical vinyle, s'étend sur quelques cycles (environ 7 ou 8 ; en effet la configuration à 7 cycles phényles et 7 radicaux vinyles possède à peu près même valeur du minimum d'énergie que la configuration à 8 cycles phényles et 8 radicaux vinyles ; l'une des deux configurations n'est donc pas plus probable que l'autre). A l'autre extrémité de cette étendue, il n'existe pas d'état de charge. Cette situation n'est compréhensible que par l'examen des courbes représentant l'énergie des molécules en fonction de la longueur r de la liaison centrale carbone – carbone de la liaison vinyle qui se prête à la relaxation (figure. I.12.b).

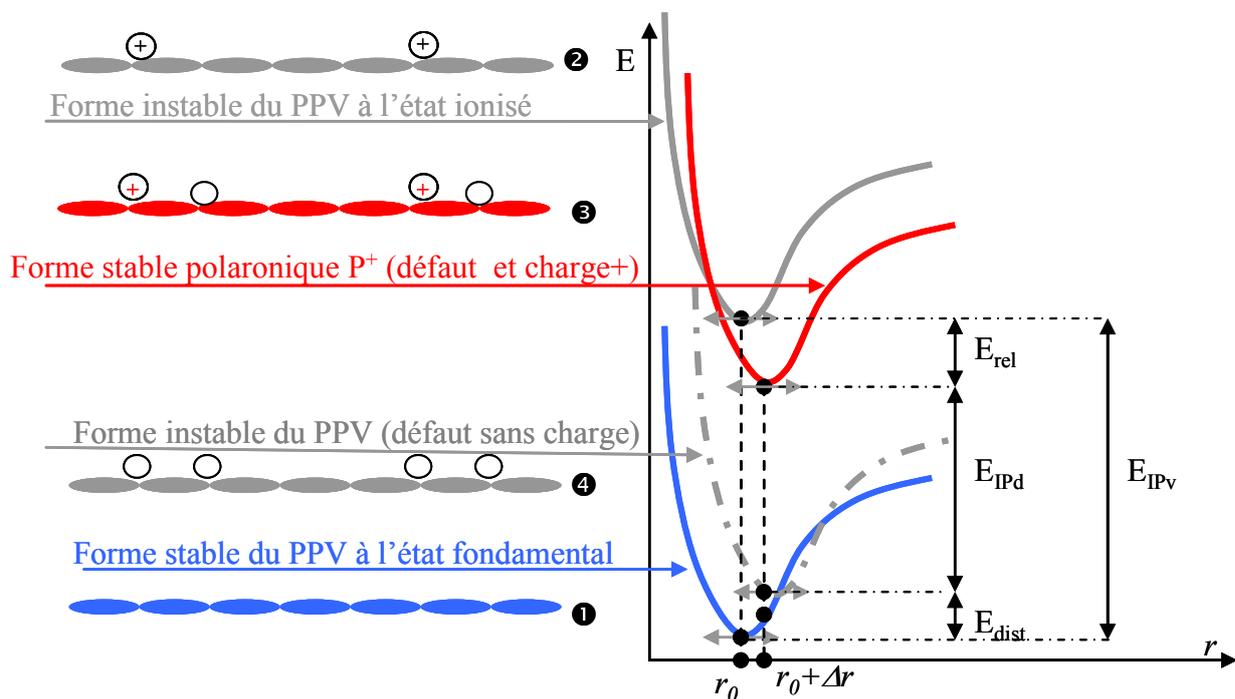


Figure I.12.b : Diagramme énergétique des différents états d'un polymère (ici le PPV) en fonction de la longueur de la liaison carbone – carbone (dans le radical vinyle pour le PPV). Chaque ellipse allongée représente le motif (7-8 cycles phényles et 7-8 radicaux vinyles) sur lequel s'étend la déformation liée à l'allongement Δr de la liaison carbone – carbone centrale du radical vinyle. Les états grisés ② et ④ sont instables.

Le diagramme en énergie de la figure I.12.b montre que la différence $\Delta \varepsilon = (E_{IPv} - E_{IPd})$ entre l'énergie d'ionisation verticale E_{IPv} (énergie nécessaire au passage de l'état fondamental ① à l'état ionisé ②) et l'énergie d'ionisation de la structure déformée E_{IPd} (énergie nécessaire au passage de l'état déformé ④ à ce même état une fois ionisé ③, qui est l'état polaronique P^+) est supérieure à l'énergie de distorsion E_{dis} (passage de l'état ① à l'état ④) ; il en diffère de la valeur de l'énergie de relaxation E_{rel} . L'injection de charge est donc favorable à l'état ③ polaronique P^+ . Ce processus lié à l'existence de l'état stable polaronique P^+ appelle plusieurs

commentaires fondamentaux, qui montrent qu'il est facile pour un électronicien habitué à la fréquentation des semi conducteurs classiques de faire des erreurs extrêmement pénalisantes d'interprétation en électronique organique [19].

II.4. Les propriétés spécifiques des états polaroniques.

II.4.1 Le processus d'ionisation verticale.

Dans un polymère, comme dans tout solide, un processus d'ionisation verticale (passage de l'état ❶ à l'état ❷) mène à la création d'un trou au sommet de la bande de valence ainsi que le montre le (a) de la figure (I.12.c).

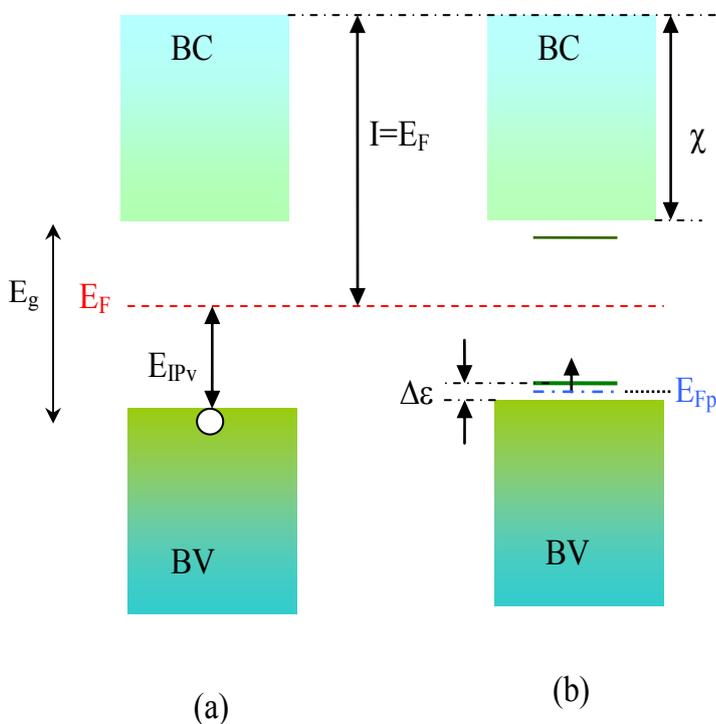


Figure I.12.c :

Structure de bandes d'une chaîne polymère dans le cas :

(a) d'un processus d'ionisation verticale,

(b) de formation d'un polaron P^+ .

Noter que l'énergie d'ionisation verticale E_{IPV} , telle que calculée en chimie quantique diffère de sa valeur en électronique de la quantité égale à la valeur de l'énergie de Fermi E_F .

En chimie quantique, E_F constitue en fait l'origine des valeurs des énergies. La structure de la bande de conduction BC (LUMO), qui est totalement vide, est symétrique de celle de la bande de valence BV (HOMO) par rapport à E_F .

χ représente l'affinité électronique telle que définie dans un semi conducteur classique, $E_F = q\chi + E_g/2$.

Dans ce cas de la simple ionisation verticale, nous pouvons faire trois remarques :

- aucune distorsion, donc aucune relaxation de géométrie ne se produit sur la chaîne polymère,
- la charge positive qui apparaît sur la chaîne polymère est *délocalisée* sur l'ensemble de la chaîne,
- la présence d'un trou, c'est-à-dire d'un niveau électronique à moitié vide, au sommet de la bande de valence, a pour conséquence l'apparition d'un

caractère métallique. Cette analyse correspond à l'idée que beaucoup se font, à tort, du mécanisme de conduction dans les polymères organiques.

Pourquoi n'en est-il pas ainsi ? A la place du processus d'ionisation verticale, les matériaux organiques substituent celui de la formation des états polaroniques.

II.4.2 La formation de l'état polaronique préférentiellement à l'ionisation verticale.

Dans une chaîne polymère organique, il peut se révéler énergétiquement favorable de localiser la charge sur la chaîne, et de produire autour de cette charge une distorsion locale du réseau, entraînant une relaxation mécanique. Ce processus provoque l'apparition dans la bande interdite d'états électroniques localisés suite à un déplacement local $\Delta\varepsilon$ vers le haut du niveau HOMO, et un déplacement local vers le bas du niveau LUMO (cas (b) de la figure I.12.c). La capacité d'une charge à profondément déformer la géométrie du réseau qui l'entourne est la signature d'un fort couplage électron – phonon. La quantité $(\Delta\varepsilon - E_{\text{dis}}) = E_{\text{rel}}$ correspondant à l'énergie de formation de ce couplage est l'énergie de liaison de la quasi-particule associée : le polaron. Cette énergie a été calculée à 0,05 eV dans le polyacétylène, 0,03 eV dans le PPP, et 0,12 dans le PPy [19]. En principe, la chimie quantique indique que la condition d'existence de l'état polaronique est favorable lorsque $\Delta\varepsilon > E_{\text{dist}}$, c'est-à-dire si E_{rel} existe, donc si la relaxation est possible.

La conclusion importante qui résulte de cette notion d'état polaronique, quand on le compare à l'état d'ionisation verticale, se résume dans les deux points suivants :

- Lors de la formation d'un polaron, la bande de conduction demeure totalement vide, et la bande de valence totalement pleine. Il n'y a donc apparition d'aucun caractère métallique (défini, rappelons le, par une des deux bandes, ou les deux, partiellement occupées, avec un gap d'énergie inférieur à quelques centièmes d'eV ou inexistant).
- L'état polaronique est localisé, là où se trouve la déformation mécanique. C'est contraire à l'état métallique, qui est délocalisé dans l'espace sur l'ensemble de la structure atomique.

II.4.3 Le niveau de Fermi.

La position du niveau de Fermi E_F , qui établit une moyenne statistique thermodynamique sur l'ensemble du solide, reste sensiblement au milieu de la bande interdite du matériau

vierge, pourvu que la densité surfacique d'états polaroniques ne soit pas trop forte ($<10^{10}\text{cm}^{-2}$; on sait en effet qu'en deçà de cette valeur de densité de charges d'interface, on ne modifie pas sensiblement la valeur de la tension de bandes plates d'un transistor). Toutefois, si localement, en particulier au niveau des interfaces d'injection de porteurs (interface entre électrodes de source ou de drain avec le canal d'une capacité MIS), cette densité dépasse ce seuil, alors la structure peut passer dans un état de non équilibre thermodynamique, comme pour le canal d'un transistor MOS, de telle sorte que l'on peut introduire la notion de pseudo-niveau de Fermi E_{Fp} pour un polaron P^+ , et E_{Fn} pour un polaron P^- , selon le modèle de la théorie de Shockley-Read-Hall de représentation des états électroniques, ou de trous, en excès [20,21, 22]. Cette notion se trouve corroborée dans le cas simple d'une interface métal / polymère conjugué, dans la mesure où l'épaisseur du polymère est faible (inférieure à 20 nm pour le sexy-phénylène). En effet dans ce cas, le métal injecte naturellement des porteurs dans le polymère par la seule existence d'une forte différence entre les travaux de sortie du métal et du polymère. Il n'existe alors pas d'équilibre thermodynamique, alors qu'au-delà de ce seuil d'épaisseur, il y a équilibre thermodynamique, les états polaroniques s'étant répandus en profondeur [23]. Ces pseudo-niveaux de Fermi (désignés sous le vocable « imref » par Sze) se définissent localement uniquement, et en principe comme un niveau de Fermi classique : ils sont positionnés à égale distance entre le plus haut niveau totalement occupé et le premier niveau partiellement inoccupé pour E_{Fp} , et entre le plus haut niveau vide et le plus haut niveau occupé (même à moitié seulement) pour E_{Fn} (Figure. I.12.a). Répétons le, ces pseudo-niveaux n'ont qu'une existence locale. Ce phénomène est à l'origine de la difficulté à prévoir les états parasites d'interface dans un transistor organique (analogues aux Q_{SS} d'un transistor MOS), et à appréhender l'existence ou non d'une courbure de bande, voire à seulement la définir, puisque la valeur de leur densité surfacique dépend de l'épaisseur de la couche polymère mise en jeu.

II.5. Comparaison entre semi conducteurs minéraux et semi conducteurs organiques.

Il y a de grandes différences entre les semi conducteurs inorganiques et les semi conducteurs organiques.

Les réseaux cristallins des semi conducteurs inorganiques, tels que le silicium ou le germanium, sont caractérisés par des atomes fortement liés et ordonnés sur de grandes échelles. Ils sont les intermédiaires entre les métaux ne présentant pas de bande interdite et les

isolants de gap large. Le gap correspond à la différence d'énergie entre la bande de valence (pleine en électrons à 0 K) et la bande de conduction (vide en électrons à 0 K). Le niveau de Fermi E_F correspondant au niveau maximum occupé par les électrons au zéro absolu est alors situé dans le gap pour les semi conducteurs minéraux.

Lorsque la température augmente, certains électrons sont alors capables de dépasser le niveau de Fermi et d'atteindre la bande de conduction. Ce passage de l'électron de la bande de valence à la bande de conduction induit une lacune d'électron (on parle alors de *trou*) dans la bande de valence.

Sous l'influence d'un champ électrique externe, un électron de valence voisin peut venir occuper la place de l'électron manquant, déplaçant du même coup cette lacune. Ce *trou* est alors capable de se déplacer à travers le matériau et donc de conduire l'électricité. Les porteurs de charges injectés dans le semi conducteur, peuvent se déplacer dans ces bandes d'énergie avec un relativement grand libre parcours moyen. Le facteur limitant dans ce transport par bande est la diffusion des porteurs due aux vibrations thermiques du réseau. Comme le nombre de vibrations du réseau diminue en abaissant la température, la mobilité des porteurs de charges est plus importante quand les températures sont plus basses.

Les vibrations du réseau viennent perturber le transport des porteurs de charges dans le cas d'un transport par bande.

Par opposition, le transport de charges dans les semi conducteurs organiques s'effectue par l'intermédiaire d'un saut de la charge d'un site polaronique à l'autre, donc entre sites localisés. Si l'on peut ainsi comprendre la conduction électronique à une dimension, le long d'une chaîne polymère, comment interpréter le transport dans le matériau organique composé de plusieurs chaînes polymères emmêlées ? D'autant que le type de liaison entre chaînes est du type pont à hydrogène, donc beaucoup plus faible que le type intramoléculaire. Leur amplitude ne dépasse guère celle des liaisons de Van der Waals. Il est dans ces conditions nécessaire d'imaginer qu'intervient un saut de porteurs entre chaînes le long de ces liaisons, beaucoup plus longues que les liaisons intrachaîne. Ce sont ces liaisons intermoléculaires qui vont par conséquent limiter le libre parcours moyen des porteurs. Et en règle générale, la mobilité dans le milieu polymère s'exprime par une relation du type Matthiesen, comme dans un polycristal :

$$\frac{L_g + L_p}{\mu} = \frac{L_p}{\mu_p} + \frac{L_g}{\mu_g} \quad (1.4)$$

Si L_p est la distance moyenne entre sites polaroniques et μ_p la mobilité qui lui est associée, L_g la distance moyenne entre molécules et μ_g la mobilité correspondante.

L'expression précédente donne donc :

$$\mu = \frac{\mu_p \mu_g}{\mu_g L_p + \mu_p L_g} (L_p + L_g) \quad (\text{I.5})$$

Et comme dans la plupart des situations la distance de saut entre chaînes L_g est très supérieure à la distance entre sites polaroniques, il en résulte en divisant haut et bas par $\mu_p L_g$:

$$\mu \approx \frac{\mu_g}{1 + \frac{L_p \mu_p}{L_g \mu_g}} \quad (\text{I.6})$$

On imagine assez souvent que μ_g diffère de μ_p de plus d'un ordre de grandeur, de sorte que, comme $L_g \gg L_p$, la valeur de la mobilité est peu différente de celle associée au transport entre chaînes :

$$\mu \approx \mu_g .$$

La suite de ces hypothèses rationnelles ne se révèle malheureusement pas conforme à la réalité, puisque les petites molécules présentent une meilleure mobilité que les polymères, alors que normalement L_g y est plus grand. C'est en fait la mobilité au sein de la molécule (oligomère de polymère) qui semble l'emporter. Et au sein de la molécule, le modèle polaronique s'applique uniquement à un solide organique idéal. Dans la réalité, s'y superposent les effets des défauts du type : liaison pendante, atome parasite étranger lié à une impureté non souhaitée, ionisation locale résultant d'un dysfonctionnement. Ainsi, en bref, à la place de L_p , doit intervenir au sein de la molécule une longueur de saut entre défauts $L_D \gg L_p$, et même supérieur à L_g . Ainsi, dans la pratique,

$$\mu \approx \mu_D \quad (\text{I.7})$$

où μ_D est liée aux défauts.

La mobilité des porteurs de charges dans les semi conducteurs organiques reste donc bien plus faible que celle dans les semi conducteurs inorganiques. Elle reste de l'ordre de 10^{-3} à $10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [24,25,26], alors que dans les minéraux elle passe au moins à deux ordres de grandeur au dessus : $20\text{-}35 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [27].

Notons, par ailleurs, que la faiblesse des liaisons intermoléculaires dans les semi conducteurs organiques autorise une flexibilité mécanique sans pour autant être pénalisée par

la formation de défauts. C'est d'ailleurs un avantage remarquable, par rapport aux semi-conducteurs minéraux, quant à la faisabilité de composants sur substrats plastiques flexibles.

III. STRUCTURE ET MODE DE FONCTIONNEMENT DES TRANSISTORS ORGANIQUES.

Les transistors organiques (OFET) sont des MISFETs (Metal-Isolant-Semiconductor-Field-Effect-Transistor) en couches minces assez similaires au MOSFET (Metal-Oxyde-Semiconducteur-Field-Effect-Transistor) en silicium amorphe. C'est la raison pour laquelle on utilise classiquement pour les OTFTs le modèle de fonctionnement des MOSFET. Ce modèle implique que la mobilité des porteurs de charges est constante et que le champ transverse dans le canal conducteur est bien plus grand que le champ longitudinal (conditions dites de "l'hypothèse du canal long").

Cette dernière condition est remplie quand la longueur entre la source et le drain est très supérieure à l'épaisseur de l'isolant.

III.1. Géométrie des transistors organiques.

Les structures des transistors organiques sont au nombre de trois :

- la structure *bottom contact*, qui est la plus ancienne,
- la structure *top contact*, sensée produire des courants plus forts, ce qui n'est vrai que si la technologie n'endommage pas certaines parties du transistor,
- la structure *top gate*, récente, qui peut être intéressante pour certains procédés de fabrication en grandes surface.

Les deux premières structures sont de type inversé par rapport à celle du MOSFET ; on veut dire que la grille est en dessous du canal conducteur au lieu d'être par-dessus. Dans tous ces procédés de fabrication, le nombre d'étapes nécessaires est toujours de quatre, égal au nombre de couches déposées sur le substrat.

III.1.1 La structure bottom contact.

De tous les types de structures, c'est celle qui tient le plus compte du risque qu'il pourrait y avoir à détériorer la couche semi conductrice par une quelconque opération technologique ultérieure. Aussi, dans cette structure, est-ce le dépôt du semi conducteur

organique (en bleu outremer, la couleur du pentacène, sur la figure I.13) qui termine le processus de fabrication du transistor.

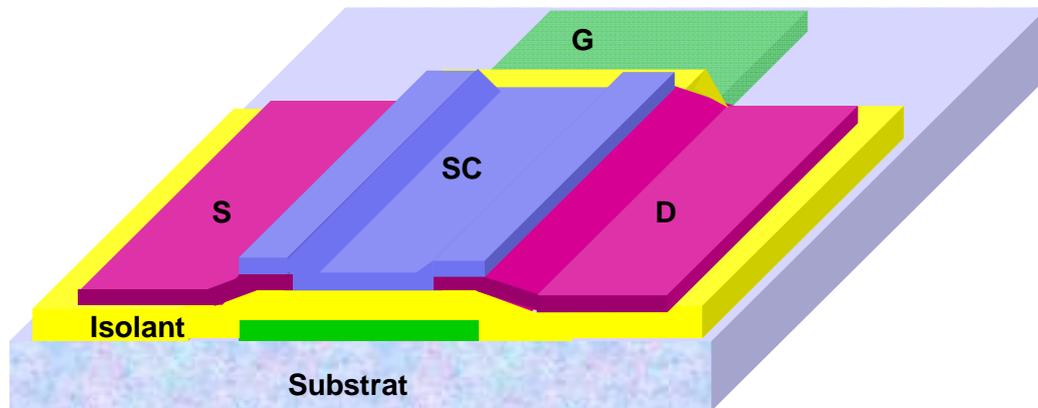


Figure I.13 : Structure *bottom-contact* du transistor organique. C'est une structure inversée dans laquelle la grille (G en vert) est la première électrode déposée sur un substrat souvent souple et transparent (marbré). L'isolant de grille (jaune) est la couche déposée en second. Les électrodes de source S et de drain D (magenta) sont déposées en troisième position. Enfin, la dernière couche déposée, est celle du semi conducteur organique SC (bleu outremer).

Dans cette technique, l'épaisseur de la couche de semi conducteur est à la limite sans importance, puisque ce qui importe est celle du canal, qui est de quelques nanomètres au plus en régime d'accumulation, et se situe à l'interface avec l'isolant. Il vaut même mieux que le semi conducteur soit suffisamment épais pour qu'il recouvre bien les deux électrodes de source et de drain sans risque de cassure au franchissement de la marche résultant de la présence de la grille en dessous.

L'isolant est souvent déposé à la tournette et permet, dans cette structure, d'isoler deux composants situés côte à côte. Son épaisseur dépend des tensions de grille mises en jeu, donc de la fonctionnalité du transistor. Pour un transistor pilote, où de faibles tensions (<10 V) sont recherchées pour des problèmes de consommation d'énergie, des épaisseurs inférieures à 50 nm seraient l'idéal avec des isolants classiques comme le PMMA poly (méthacrylate de méthyle) ou le PVP (poly (4-vinyl-phénol)). Toutefois, pour des questions d'équilibre thermodynamique, il n'est pas souhaitable de travailler au dessous de cette limite. Sinon, pour des épaisseurs élevées (jusqu'à quelques μm), quelques fois imposées par les conditions de dépôt de la source et du drain (court-circuit entre ces électrodes et la grille à travers l'isolant), des tensions de grille aussi fortes que 200 V sont nécessaires.

Les électrodes de source et de drain peuvent être métalliques, Au, Cr, Ag, si aucune contrainte n'est imposée. Toutefois, l'or, réputé pour établir de bons contacts ohmiques, lorsqu'il est déposé par évaporation sous vide ou par pulvérisation magnétron continue, a une fâcheuse tendance à diffuser à travers la couche de diélectrique, et à se prêter au court-circuit mentionné ci-dessus. Les polymères conducteurs en solution (PEDOT-PSS, poly(éthyl-di-oxy-tiophène)-poly(styrène-sulfide)) peuvent être mis en œuvre dans les procédés par jet d'encre ou par sérigraphie, mais leur faible conductivité électrique pénalise la structure. Pour des électrodes transparentes, on utilise l'ITO (Indium-Tin Oxyde, 90% In_2O_3 – 10% SnO_2), dont le dépôt sur un support organique présente toutefois de réelles difficultés.

III.1.2 La structure top-contact.

A la différence de la structure précédente, le semi conducteur est déposé en troisième position, et c'est le dépôt des électrodes de source et de drain qui termine en quatrième phase le procédé de fabrication du transistor (figure I.14).

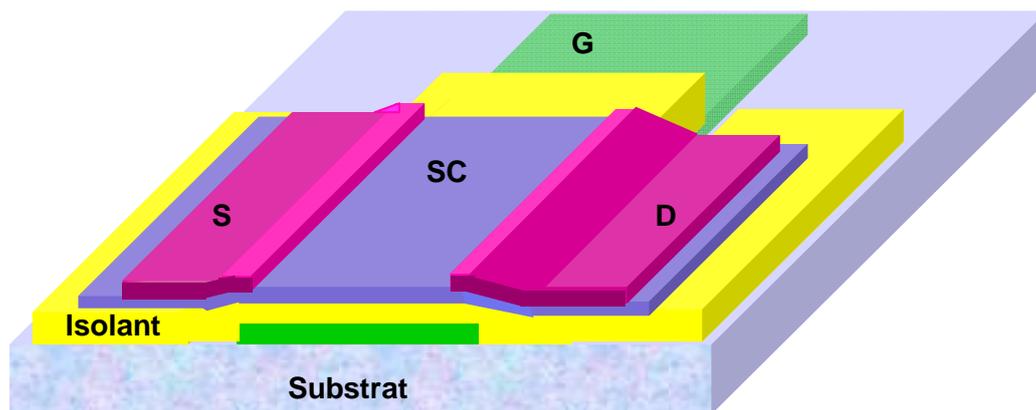


Figure I.14 : Structure *top contact* du transistor organique. Ce sont les électrodes de source *S* et de drain *D* qui terminent en quatrième phase la fabrication du transistor. Autrement dit, les phases 3 et 4 ont été permutées par rapport au cas précédent. Comme dans la structure *bottom-contact*, si les zones de semi-conducteur organique (bleu outremer) sont localisées à la dimension du transistor, des transistors voisins sont isolés entre eux par l'isolant (jaune).

Le but recherché dans ce type de structure consiste à favoriser la part du courant dans le canal par rapport au courant ohmique dans l'expression du courant total source-drain. En effet, dans la structure *bottom-contact* où le semi conducteur est souvent épais parce que la synthèse en est réalisée quelques fois in situ (semi conducteur organique non processible), et qu'on en contrôle mal l'épaisseur, la part de courant ohmique, résultant de la simple application de la différence de potentiel entre source et drain V_{DS} , peut être importante. Au contraire en structure *top-contact*, il est vraiment nécessaire de bien contrôler cette épaisseur.

Il y a même intérêt à la produire aussi petite que possible afin justement de rendre tout à fait négligeable le courant ohmique. Il n'est pas rare de rencontrer des épaisseurs inférieures à 30 nm.

Dans le même ordre d'idée de diminution des épaisseurs, la structure *top-contact* se prête bien à un amincissement de la couche de diélectrique. De ce point de vue, à tension de grille V_{GS} constante, le PVP de permittivité électrique relative $\epsilon_r=3,6$ est intéressant par rapport au PMMA dont ϵ_r ne vaut que 2,6. Toutefois les états parasites d'interface générés par le PVP sont en général plus élevés en densité que ceux du PMMA, décalant de façon non négligeable la valeur de la tension de bandes plates V_{FB} .

Concernant l'isolant, aussi bien en structure *top-contact* que *bottom-contact*, l'usage de SiO_2 , qui nécessite lors de son dépôt des températures élevées (autour de 1100°C), interdit la mise en œuvre de matériaux organiques aussi bien pour la grille que pour le substrat. Par la suite, pour ce qui concerne l'expérimentation, nous excluons systématiquement ces types de transistor qui n'ont pas d'autre intérêt que de tester le semi conducteur organique, et ne présentent pour un emploi en électronique aucun avantage sur le MOSFET, par manque de souplesse ou de transparence, ou les deux à la fois.

III.1.3 La structure grille au dessus ou top gate.

Malgré son nom, ce type de structure est loin d'être identique à celle d'un MOSFET, les électrodes de source et de drain sont en effet sous l'isolant de grille (figure I.15).

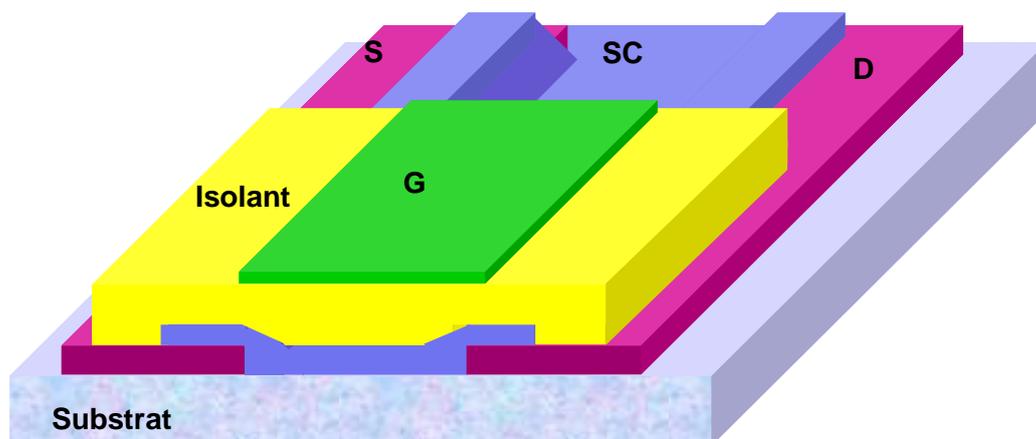


Figure I.15 : Structure grille au dessus du transistor organique. L'ordre du dépôt des couches est complètement inversé par rapport à la structure top contact. Il appartient à la couche de semiconducteur de combler la cavité entre source et drain. C'est rarement le cas. Aussi est-ce à l'isolant qu'incombe plus particulièrement ce rôle.

Un fort caractère nappant (*planarisation* en anglais) du diélectrique est ici conseillé, comme d'ailleurs dans les structures précédentes. Mais il n'est toutefois pas essentiel. Si la grille n'est pas totalement plane, il n'existe pas de condition critique pour le fonctionnement du transistor.

L'intérêt de ce type de structure, plus récente que les précédentes, est apparu avec la mise en œuvre de procédés de dépôt en grande surface, par jet d'encre ou par sérigraphie.

Dans ces cas, c'est en effet souvent l'électrode de grille qui est la plus fragile, parce qu'elle est constituée d'un oligomère ou d'un polymère conducteur, à bas point de température de transition, ou de destruction. Son dépôt en dernière étape est donc préférable.

Cette structure a un second avantage : elle permet l'usage d'un semi conducteur pas très stable à l'air libre. En effet la couche de diélectrique placée au dessus du semi conducteur l'isole de la présence de l'oxygène et de la vapeur d'eau de l'air libre.

III.2. Les bases du fonctionnement d'un OTFT [30].

III.2.1 Pourquoi les transistors organiques fonctionnent en régime d'accumulation.

Les transistors organiques fonctionnent en général en régime d'accumulation pour deux raisons essentielles :

1- Le courant de drain y est plus grand qu'en inversion.

2- La transconductance $g_m = \left. \frac{\partial I_D}{\partial V_{GS}} \right|_{V_{DS}}$ **(I.8)**

où I_{DS} est le courant de drain et V_{DS} la tension Drain– Source, y est également plus élevée.

Le régime d'accumulation implique la non existence de la zone de déplétion et de la jonction polarisée en inverse, qui isole les composants entre eux. On pourrait croire que cet inconvénient est très gênant pour l'intégration des circuits. Cette gêne n'est cependant pas aussi drastique qu'envisagé pour les OTFTs. En effet la structure inversée des transistors organiques, que ce soit en présentation *bottom contact* (figure I.13), *top contact* (figure I.14), ou *top gun* (figure I.15) pour lesquelles le semi conducteur est localement déposé sur le diélectrique fait que la zone active du canal est isolée par le diélectrique, qui, lui, couvre tout

le substrat. Bien entendu, l'intégration restera limitée à l'échelle du pavé de semi conducteur déposé.

III.2.2 Le régime d'accumulation de trous est préférable au régime d'accumulation d'électrons.

III.2.2.1 Les conditions d'injection de porteurs.

La consultation du tableau I.1 fournit les éléments de base de la discussion. Les valeurs des positions de la bande interdite dans les polymères sont extraites des valeurs théoriques issues des calculs de la chimie quantique. Les niveaux de Fermi de ces matériaux, situés au milieu de la bande interdite, sont indiqués par un trait rouge dans l'échelle des potentiels du tableau I.1. Pour les niveaux de Fermi des métaux, il est important de rappeler que la technique de mesure influe grandement sur les valeurs mesurées. A un métal comme l'or, le platine ou le fer, peuvent être associées des valeurs très sensiblement différentes du niveau de Fermi, dont le domaine de variation est illustré par l'épaisseur du trait dans le tableau I.1 [28]. A titre de comparaison, nous avons cité le PMMA, qui n'est pas un matériau conjugué, mais un bon isolant. Rappelons les hypothèses, et la logique qui président à l'estimation des barrières de potentiel d'interface:

- Les matériaux π conjugués ont, à l'état d'équilibre, purs et isolés, la bande HOMO totalement pleine en électrons, et la bande LUMO totalement vide, d'où il ressort que :
 - La bande LUMO peut accepter des électrons, mais ne peut pas en donner,
 - La bande HOMO peut donner des électrons, mais ne peut pas en accepter.

Bien entendu, dès qu'un déséquilibre apparaît ou que surgissent des défauts donnant naissance à des états occupés ou non occupés dans la bande interdite, ces assertions ne sont plus vraies. Ce déséquilibre peut être produit par la présence de défauts, ou une simple différence de potentiel entre les matériaux mis en présence. Sur ces bases de raisonnement, on peut dire que pour des matériaux purs, sans défaut et en équilibre, c'est-à-dire remplissant les conditions idéales de la physique électronique du solide:

- Tout métal dont le niveau de Fermi est situé dans la bande interdite d'un semi conducteur organique ne peut injecter d'électrons dans ce semi conducteur.
- Tout métal, dont le niveau de Fermi est situé dans la bande LUMO d'un semi conducteur organique, peut y injecter des électrons.

- Tout métal, dont le niveau de Fermi est au dessus de la bande HOMO d'un semi conducteur organique, peut accepter des électrons en provenance du semi conducteur, ce qui est équivalent à dire qu'il peut y injecter des trous.
- Seuls les cas de Ca avec les $(CH)_x$ et des métaux compris entre Ca et Fe avec le PPP, présentent la situation où $E_{FM} > E_{LUMO}$ correspondant au contact ohmique électronique.

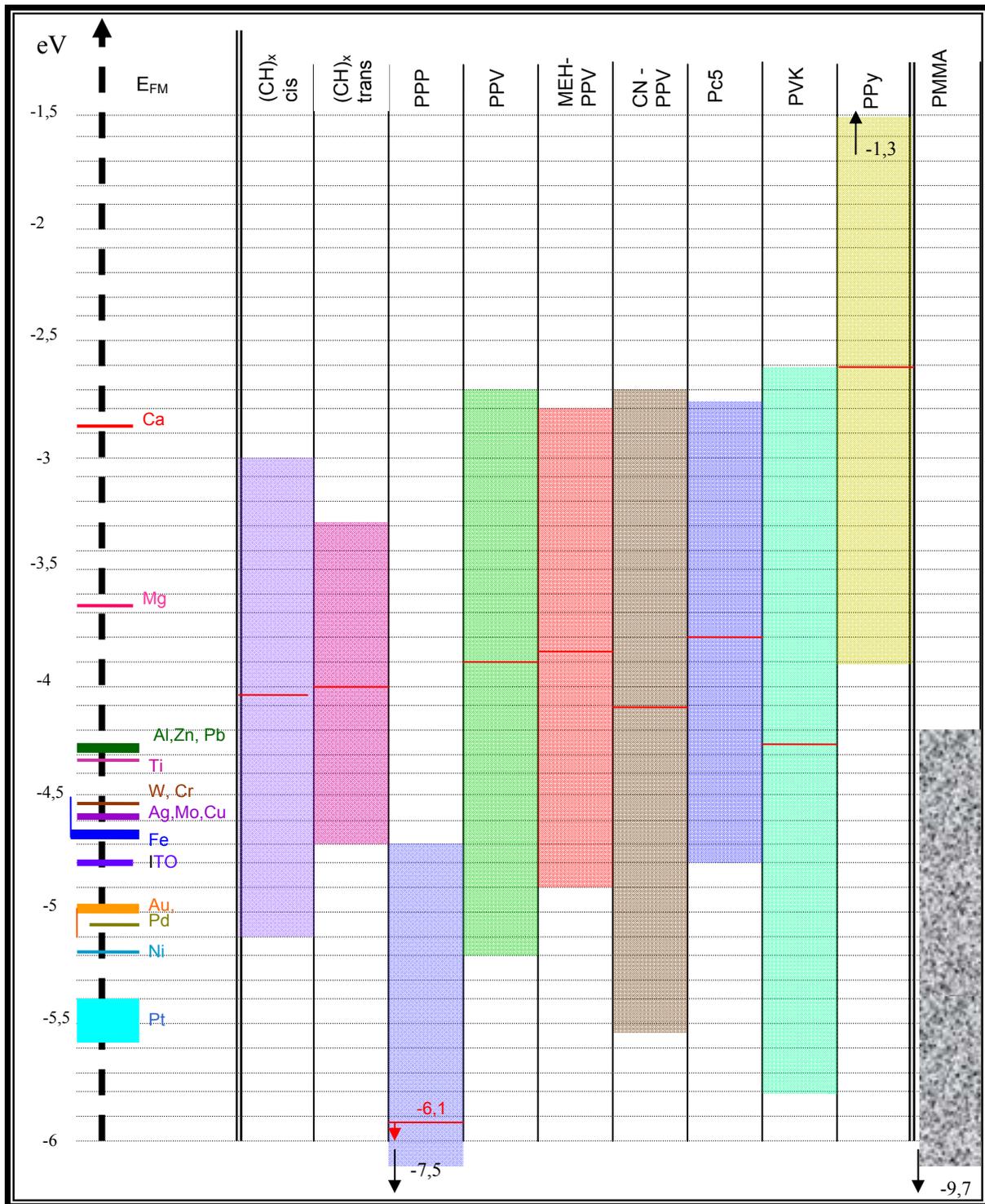


Tableau I.1 : Positions de E_F dans les métaux et de la bande interdite dans quelques organiques.

Mis à part ces derniers cas particuliers en nombre très limité, la lecture du tableau I.1 permet de distinguer deux cas généraux en première approximation :

- a) E_{FM} est dans la bande interdite du semi conducteur organique.
- b) E_{FM} est sous la bande HOMO du semi conducteur organique

III.2.2.2 Rôles des tensions V_{GS} et V_{DS} [29].

La figure (I.16.a) montre les positions respectives des bandes HOMO et LUMO d'un semi conducteur organique π -conjugué, et celle du niveau de Fermi de la source et du drain, supposées être du même métal. Avec $V_{GS}=V_{DS}=0$, la structure MIM est à l'équilibre thermodynamique et a même niveau de Fermi. La bande HOMO est pleine, et la LUMO totalement vide. Dans la colonne de gauche de la figure (I.16), nous envisageons le fonctionnement en canal n, et dans la colonne de droite celui en canal p.

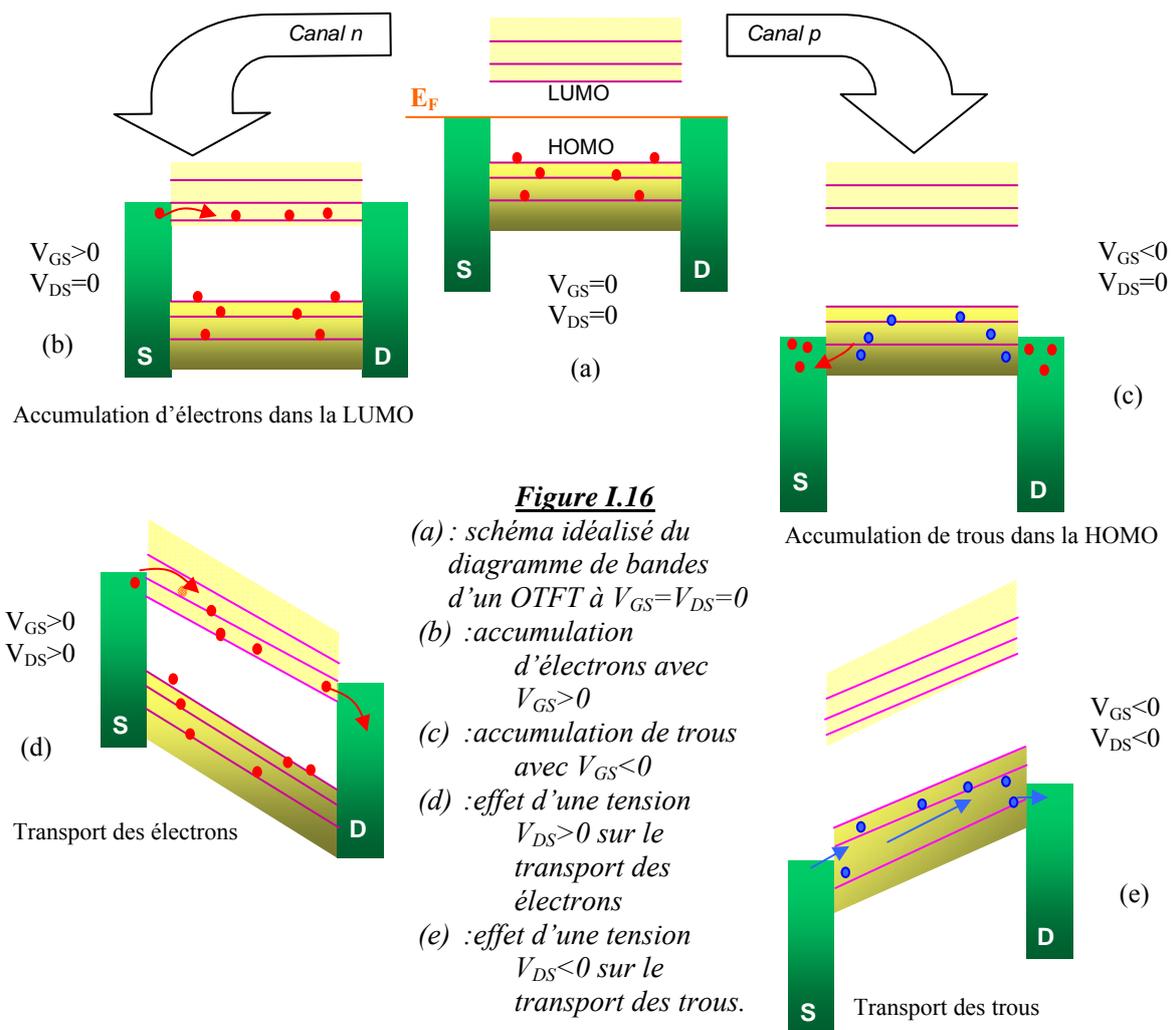


Figure I.16
 (a) : schéma idéalisé du diagramme de bandes d'un OTFT à $V_{GS}=V_{DS}=0$
 (b) : accumulation d'électrons avec $V_{GS}>0$
 (c) : accumulation de trous avec $V_{GS}<0$
 (d) : effet d'une tension $V_{DS}>0$ sur le transport des électrons
 (e) : effet d'une tension $V_{DS}<0$ sur le transport des trous.

A la différence de la structure MIM (Métal – Semi conducteur - Métal), l'isolant de grille permet, par action de V_{GS} , de déplacer les niveaux des bandes du semi conducteur sans modifier, sauf de façon secondaire aux interfaces, celles de la source et du drain.

Abordons maintenant, en schéma par conséquent idéal, la description du fonctionnement des deux types de transistor.

Etant donné que la LUMO est totalement vide et la HOMO totalement pleine, le semi-conducteur est dans la situation énergétique d'un isolant (figure I.16.a). La bande HOMO, en regard des niveaux profonds des électrodes, qui sont pleins, ne peut pas se vider. Cette situation perdurera tant que la tension V_{GS} ne sera pas suffisante pour amener les niveaux d'une des deux bandes, HOMO ou LUMO, en résonance avec le niveau de Fermi des électrodes de source et de drain, là où les électrodes ont des niveaux partiellement pleins.

L'application d'une tension V_{GS} suffisamment positive, amenant la bande LUMO en regard du niveau de Fermi des électrodes, produit un contact ohmique, autorisant les électrons des électrodes à remplir la bande LUMO (figure I.16.b). On est en situation d'accumulation d'électrons dans le semi conducteur. Dès qu'une petite différence de potentiel V_{DS} sera appliquée entre source et drain, les électrons, remontant le champ électrique, assureront le transport des charges entre ces deux électrodes (figure I.16.d). C'est le fonctionnement en canal n.

Imaginons maintenant, qu'au contraire une tension négative V_{GS} soit appliquée à la grille (figure I.16.c). Les niveaux énergétiques des bandes du semi conducteur vont monter (énergies moins profondes) amenant la bande HOMO en regard du niveau de Fermi des électrodes. La bande HOMO initialement pleine va se vider dans les niveaux partiellement vides du métal, créant une accumulation de trous dans cette bande. Si une tension $V_{DS} < 0$ est appliquée, les trous, charges positives, vont immédiatement descendre l'échelle des potentiels et assurer le transport des charges (figure I.16.e).

C'est en résumé la base du fonctionnement des transistors à effet de champ organique. Cette vue simpliste a le mérite de la clarté, mais elle introduit une symétrie entre le mode de fonctionnement en canal n et en canal p, qui est totalement erronée. En effet,

1. mis à part les défauts d'une structure réelle, charges parasites et pièges dans la bande interdite, les positions des niveaux de Fermi des métaux sont totalement défavorables à la situation (b) de la figure I.16. On a vu notamment que les métaux utilisés classiquement pour assurer des contacts ohmiques (Au, Ag, et autres métaux nobles) offrent des conditions davantage adaptées à l'injection de trous (tableau I.1) [30].

2. les métaux à travail de sortie moins grand, comme Al, Mg, ou Ca qui conviendraient mieux au fonctionnement en canal n ont de graves défauts : ils
 - s'oxydent facilement à l'air libre, et
 - forment des complexes réactifs avec les semi conducteurs organiques.
3. Les matériaux organiques qu'on pourrait rendre semi conducteurs de type n, les oligothiophènes non substitués et les oligoacènes, ne présentent qu'une faible affinité électronique (2,8 V pour le pentacène), rendant naturellement par oxydation ces milieux semi conducteurs p [31]. Pour accroître cette affinité afin d'augmenter leur immunité à l'oxydation, il est nécessaire de leur greffer des groupes latéraux, à fort mécanisme inductif électronique dans la molécule, pour stabiliser la partie anionique, qui autorisera le transport des électrons. Même s'il est possible de synthétiser de telles molécules en atmosphère inerte, leur passage à l'air libre (oxygène et vapeur d'eau) les déstabilise. Il en résulte la formation de pièges en électrons très efficaces, et la dégradation des propriétés de transport, notamment au cours du temps, rendant ces milieux instables. Il se peut même qu'ils repassent semi conducteurs p par oxydation. Ainsi, des semi conducteurs organiques capables d'être de type n, aussi bien que de type p (ambipolaires, ou amphotères) n'existent pas réellement ; et les semi conducteurs n sont généralement plutôt instables au cours du temps.

III.3. Les paramètres nécessaires pour caractériser les OTFTs.

III.3.1 La mobilité.

La mobilité est un paramètre clé pour la performance des transistors. Elle détermine la vitesse de déplacement des charges à l'intérieur de la couche active, sous l'influence d'un champ électrique donné. Ce paramètre est aussi directement relié à la vitesse de commutation d'un dispositif. La mobilité est le point faible majeur de l'électronique organique. Le PPV (polymère) par exemple a une mobilité de l'ordre de $10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ et le pentacène (petite molécule) exhibe une mobilité supérieure : $1.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (figure I.17). Cette dernière est équivalente à celle dans le silicium amorphe mais reste loin des valeurs atteintes dans le silicium polycristallin : 50-100 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ou le silicium monocristallin 300-900 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [32]. C'est le mécanisme de saut entre chaînes qui est en majorité responsable des faibles mobilités observées. Les liaisons intermoléculaires sont plus faibles (principalement dues aux

liaisons par pont hydrogène) et plus longues qu'à l'intérieur des molécules. Or ces deux facteurs influencent de façon néfaste le saut des porteurs.

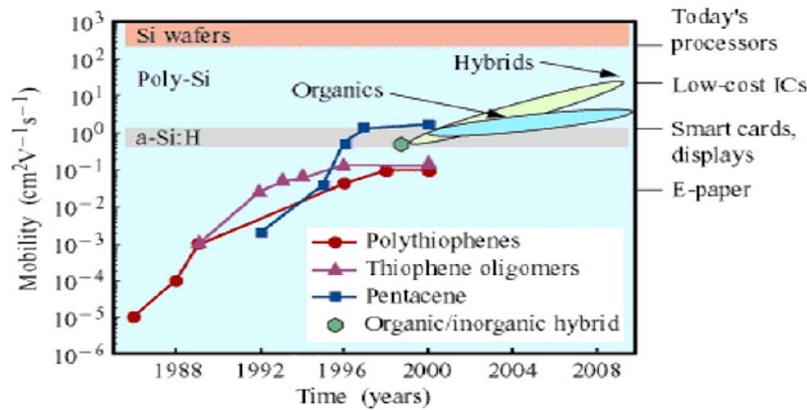


Figure 1.17 : Evolutions de la mobilité des trous des semi conducteurs organiques au cours des ans [33].

C'est pourquoi, de par leurs structures mono-cristallines, les composants en petites molécules peuvent atteindre des mobilités jusqu'à deux ordres de grandeur supérieures à celles des polymères. Quant à ces derniers, ils ne sont malheureusement jamais tout à fait à l'état cristallin : ce sont des mélanges de zones cristallines et amorphes, et c'est toujours le plus mauvais, l'amorphe, qui limite la valeur globale de la mobilité.

Pour un transistor organique, on peut introduire deux types de mobilité :

- *La mobilité à saturation* : c'est la plus classiquement affichée, parce que la plus aisée à atteindre. Sa mesure consiste, à partir de la valeur du courant de drain à saturation

I_{DSS} , d'en déduire celle du paramètre de technologie $K = \frac{\mu_p|_{sat} C_i}{2}$ (I.9). Connaissant

C_i , la valeur de $\mu_p|_{sat}$ se calcule facilement, (cf. § V.1.4, formule I.39).

- *La mobilité en régime linéaire* : de l'expression de la conductance g_{ds} en régime

linéaire : $g_{ds} = \left. \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{DS}} \right|_{V_{GS}}$, et de sa mesure, égale à la pente de la caractéristique de

sortie, on déduit la valeur correspondante du paramètre de technologie K, et par suite celle de la mobilité résultante $\mu_p|_{lin}$, (formule (I.37) du § V.1.3).

La mobilité à saturation est toujours plus élevée qu'en régime linéaire.

Pour un électronicien, habitué à fréquenter les transistors MOS, ce résultat paraît curieux. En effet, dans ce dernier cas, la mobilité des électrons à l'interface diélectrique - canal est toujours plus faible qu'à l'intérieur du canal. D'où l'introduction de la notion de mobilité effective μ_{eff} , qui est une sorte de moyenne à travers l'épaisseur du canal. Elle est toujours plus petite que la mobilité dans la masse du semi conducteur, puisque existe une contribution négative de la mobilité de surface.

La notion de mobilité sous le seuil, dont il est quelquefois fait état dans la filière silicium MOS, n'a pas de sens ici. Ou, si elle a un sens, il est différent de celui invoqué pour un MOS, qui travaille normalement en inversion. Dans ce dernier cas, la conduction sous le seuil est attribuée aux courants de fuite. Dans le cas d'un OTFT, il peut exister également des courants de fuite. Cependant un autre phénomène peut être à l'origine de cette conduction. En effet, les valeurs de V_{GS} sous la tension de bandes plates ne servent qu'à combler la courbure de bandes due à φ_{MS} et surtout aux états d'interface Q_f , qui peuvent être en densité élevée, le canal par accumulation n'étant pas encore formé. Si les procédés mis en œuvre pour la fabrication du transistor ont maltraité, notamment au plan thermique, le diélectrique ou le semi conducteur, ou les deux, la contribution des Q_f est élevée, et le courant de drain a du mal à croître quant V_{DS} augmente. Les porteurs sont en effet piégés par les états Q_f . La conduction et la mobilité, si on peut parler de mobilité, sont faibles.

III.3.2 Le rapport $I_{\text{On}}/I_{\text{Off}}$

Le rapport $I_{\text{On}}/I_{\text{Off}}$ est le rapport entre les valeurs maximale et minimale du courant de drain pour un V_{DS} donné en régime de saturation. I_{off} est le courant de drain à $V_{\text{GS}}=0$. En effet, dans un transistor organique le canal n'est pas isolé du volume du semi conducteur, et on trouve donc un courant ohmique I_{Ω} en parallèle avec le courant de conduction dans le canal.

En circuits numériques, on essaie d'atteindre des rapports $I_{\text{On}}/I_{\text{Off}}$ de 10^6 [34,35] pour le transistor signal. C'est relativement facile dans la mesure où on ne demande pas de puissance à ce transistor.

Pour augmenter I_{on} , il est possible de jouer sur la géométrie du transistor. En effet, comme le montre l'équation (I-10), le courant I_{DS} à saturation est proportionnel au rapport W/L . Ainsi, en augmentant la largeur du canal et en diminuant sa longueur, on peut obtenir de plus grands rapports $I_{\text{On}}/I_{\text{Off}}$ [36].

Pour diminuer I_{off} il suffit de purifier les matériaux organiques avant le dépôt pour éliminer des impuretés et donc de réduire la diffusion des porteurs [36,37]. Quand aucune tension de grille n'est appliquée, (cf. § V.1.5).

$$\frac{I_{on}}{I_{off}} = \frac{I_T(V_{GS}, V_{DS})}{I_T(V_{GS} = 0, V_{DS})} = \frac{I_T}{I_{\Omega}} = 1 + \frac{I_{DS}}{I_{\Omega}} \quad (\text{I.10})$$

Il mesure l'incidence de I_{Ω} sur le courant de drain. En général, le courant de drain est pris à saturation par convention. Pour un bon composant la règle du dixième de l'électronique imposera donc :

$$\frac{I_{on}}{I_{off}} = 1 + \frac{I_{DSS}}{I_{\Omega}} \geq 10 \quad (\text{I.11})$$

III.3.3 La tension de bandes plates, son rôle en électronique organique.

La tension de bandes plates est un autre paramètre important du point de vue technologique et théorique. Elle est, dans la plupart des publications, confondue avec la tension de seuil, les auteurs pensant qu'il excite un seuil à l'accumulation comme à l'inversion. Or inversion est un abrégé "d'inversion de population", qui, en accumulation, n'a bien entendu, plus de sens. Dans le régime d'accumulation, le seuil est par conséquent ramené à la valeur de la tension de bandes plates V_{FB} [38,39], c'est-à-dire la condition d'idéalité du profil des bandes, avant qu'elles n'amorcent la courbure liée au régime d'accumulation.

a. Idéalité et réalité ; tension de bandes plates VFB.

Les conditions d'idéalité peuvent être résumées par :

- ❖ l'absence de barrière de potentiel entre la grille et le semi conducteur, soit : $\varphi_{MS}=0$
- ❖ l'absence de toute charge parasite, d'interface, comme au cœur du diélectrique.

Nous allons envisager successivement les modifications qu'introduisent les existences, dans la réalité, de ces paramètres dont il est faut bien tenir compte dans la pratique du fonctionnement du transistor. En électronique, on parle de conditions de non –idéalité.

b. Tension de bandes plates lorsque $\varphi_{MS} \neq 0$

Lorsque les niveaux de Fermi de la grille et du semi conducteur différent, la réalisation de la structure MIS, c'est-à-dire, la mise au contact de la grille, de l'isolant, et du semi

conducteur, aligne les niveaux de Fermi, créant dans ce dernier une courbure de bandes (figure I.18).

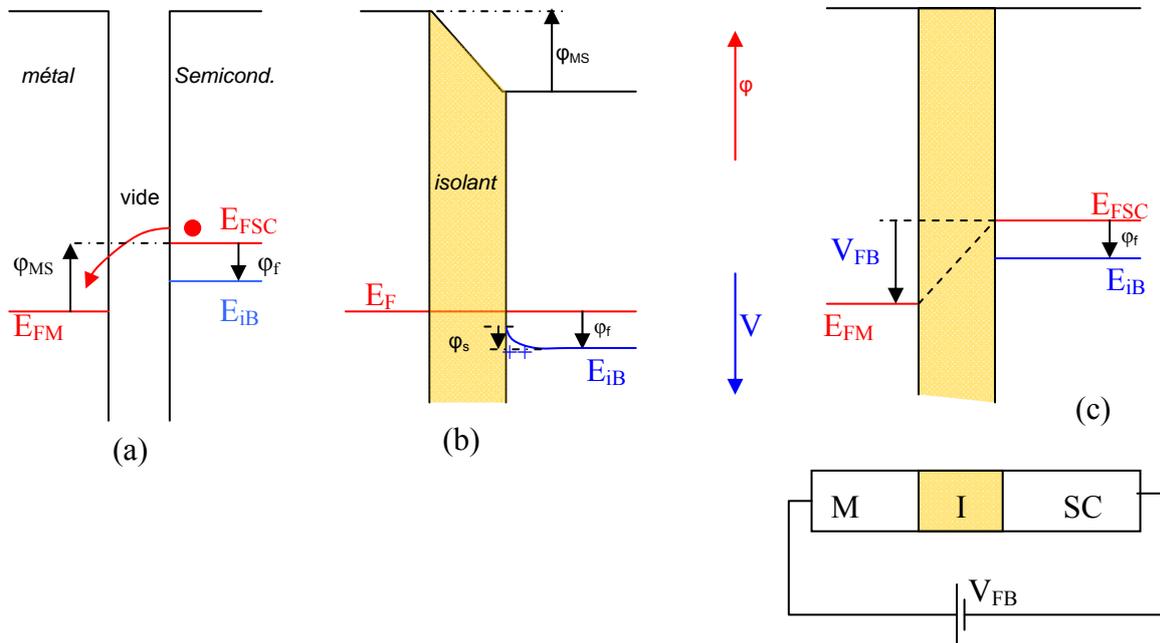


Figure I.18 : (a) : structure MIS avant contact ; (b) : après contact, alignement des niveaux de Fermi E_F et courbure de bandes ϕ_s ; (c) : application de $V_{FB}=\phi_{MS}$ au métal par rapport au SCO, alignement des niveaux du vide.

On a fait le choix, arbitraire, mais pas par hasard, dans les schémas de la figure I.18 de prendre $E_{FSC} > E_{FM}$, comme dans un semi conducteur de type p; cela n'enlève toutefois rien à la généralité de la démonstration qui suit. On passe du schéma (a) au (b) en insérant à la place du vide le diélectrique. Les trois matériaux étant au contact électrique, et en équilibre thermodynamique, possèdent un même niveau de Fermi E_F . Compte tenu qu'il est parfait, l'isolant reporte à ses extrémités la différence entre les deux niveaux de Fermi :

$$\phi_{MS} = \frac{E_{FM} - E_{FSC}}{q} \quad (I.12)$$

Compte tenu de la relation d'ordre sur les niveaux de Fermi, à l'interface, des électrons du semi conducteur passent de ce dernier dans le métal. Une courbure de bandes ϕ_s négative (vers le haut) s'en suit, puisqu'il y a apparition de trous en surface du semi conducteur, juste sous l'isolant.

Comment agir pour amener les niveaux d'énergie du semi conducteur à être plats depuis le fond du substrat jusqu'à l'interface avec le diélectrique ? Autrement dit, revenir à la

situation des bandes de (a). Il suffit de contrer la chute de tension aux extrémités de l'isolant en polarisant négativement le semi conducteur de la quantité φ_{MS} afin de remonter le niveau de Fermi du semi conducteur à son niveau initial (figure I.18.c).

On définit dans ces conditions la tension de bandes plates V_{FB} de la structure MIS comme étant la tension à appliquer au métal pour réaliser l'opération. Ainsi :

$$V_{FB} = \varphi_{MS} = \varphi_M - \left[\chi + \frac{E_g}{2q} + \varphi_f \right] \quad (\text{I.13})$$

La démonstration est menée avec l'hypothèse que, dans la situation (b) de la figure I.18, le semi conducteur fournit des électrons au métal à partir du niveau E_{FSC} . C'est possible avec un semi conducteur inorganique, pas avec un organique. En raisonnant avec un OTFT canal p, seule la bande HOMO de ce dernier en est capable. Au lieu de prendre pour V_{FB} la valeur de φ_{MS} , on doit prendre la différence :

$$V_{FBp} = \varphi_{MH} = \frac{E_{FM} - E_{HOMO}}{q} = \varphi_M - \left[\chi + \frac{E_g}{q} \right] \quad (\text{I.14})$$

Pour un OTFT canal n, la bande LUMO est celle qui assurera le transport de charges. La courbure de bande sera dans l'autre sens. Il faudra amener le niveau de la LUMO à hauteur du niveau de Fermi des électrodes. Dans ces conditions :

$$V_{FBn} = \varphi_{ML} = \frac{E_{FM} - E_{LUMO}}{q} = \varphi_M - \chi \quad (\text{I.15})$$

A la différence des semi conducteurs minéraux, avec les organiques existe deux tensions de bandes plates suivant qu'on opère avec un semi conducteur p, ou un semi conducteur n.

b. Tension de bandes plates due à la présence de charges parasites

Dans les transistors organiques, les charges parasites répertoriées jusqu'alors sont des dipôles fixes, à l'interface avec l'isolant, le pôle positif étant du côté semi conducteur. Dans la nomenclature NBS (National Bureau of Standards), elles portent l'intitulé Q_f .

Pour trouver leur contribution à la tension de bandes plates, nous allons mener un calcul à valeur générale, en choisissant une distribution par unité de surface de charges du type Dirac : $Q\delta(x)$ à la profondeur x dans l'isolant (figure I.19), avec $Q > 0$. Ces charges induisent deux charges images négatives Q' et Q'' à l'interface isolant – semi conducteur, et respectivement isolant – métal, avec $Q' + Q'' = -Q$. C'est la charge image négative Q' du côté semi conducteur qui est à l'origine de la courbure de bandes dans le semi conducteur. La

distribution $Q\delta(x)$ implique une discontinuité en x de la composante normale du champ électrique entre le champ E_2 régnant entre x et t_i d'une part, et le champ E_1 entre 0 et x :

$$\Delta\mathcal{F}(x) = \frac{Q}{\varepsilon_i} \quad \text{si } \varepsilon_i \text{ est la permittivité électrique de l'isolant} \quad \text{(I.16)}$$

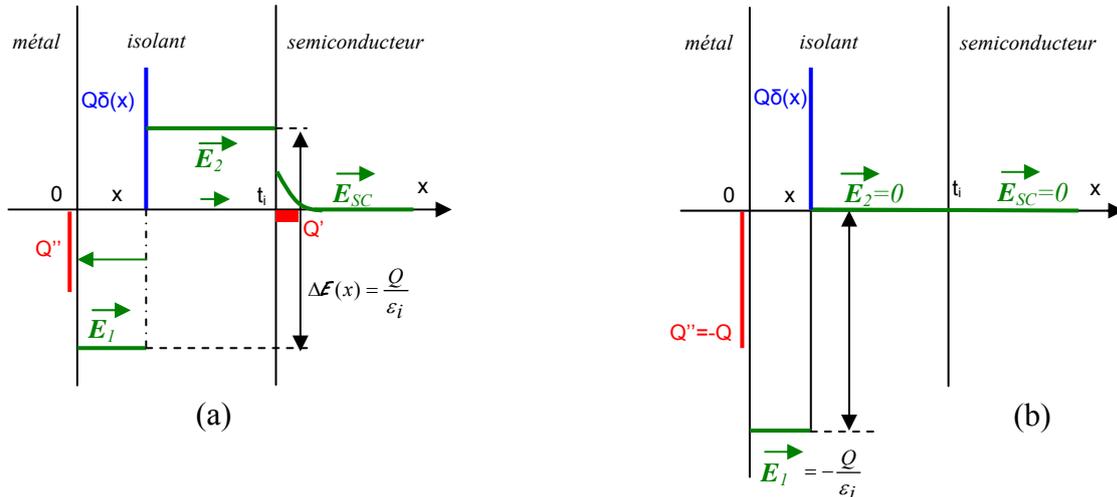


Figure I.19 : (a) : répartition du champ électrique dans la structure MIS entraînée par la présence d'une charge parasite positive $Q\delta(x)$ dans l'isolant ; (b) : situation pour ne pas avoir de courbure de bandes dans le semiconducteur, résultant de la continuité du champ électrique en $x=t_i$.

Pour supprimer la courbure de bandes dans le semi conducteur, il faut prolonger jusqu'en t_i la nullité du champ électrique, puisque dans sa masse le semi conducteur est un volume équipotentiel. Il faut donc annuler E_2 dans le prolongement du champ dans le semi conducteur : E_{SC} . Q' doit donc disparaître, et la charge Q'' doit encaisser toute la discontinuité. A cet effet, il est nécessaire d'appliquer au métal une tension V_{FB} égale à la

circulation de $E_1 = -\frac{Q}{\varepsilon_i}$ (I.17) depuis x jusqu'en $x=0$. Soit, comme :

$$\begin{aligned} dV &= -E_1 dx = \frac{Q}{\varepsilon_i} dx \\ \Rightarrow V_{FB} &= V(x=0) - V(x) = \int_x^0 \frac{Q}{\varepsilon_i} dx = -\frac{Q}{\varepsilon_i} x \end{aligned} \quad \text{(I.18)}$$

La capacité d'isolant par unité de surface valant : $C_i = \frac{\varepsilon_i}{t_i}$ (I.19), on en déduit :

$$V_{FB} = -\frac{x}{t_i} \frac{Q}{C_i} \quad (\text{I.20})$$

Pour des charges Q_f stockées en $x = t_i$, la tension de bandes plates vaut :

$$V_{FB} = -\frac{Q_f}{C_i} \quad (\text{I.21})$$

Au total, pour une capacité MIS réelle, où les deux phénomènes de non idéalité coexistent, $\varphi_{MS} \neq 0$ et $Q_f \neq 0$, la tension de bandes plates vaut :

$$\begin{array}{l} V_{FBp} = \varphi_M - \left[\chi + \frac{E_g}{q} \right] - \frac{Q_f}{C_i} \quad \text{pour un pOTFT} \\ V_{FBn} = \varphi_M - \chi - \frac{Q_f}{C_i} \quad \text{pour un nOTFT} \end{array} \quad (\text{I.22})$$

III.3.4 Stabilité des transistors organiques.

Le développement des circuits OFET nécessite que les transistors soient stables, reproductibles, fiables et le plus souvent de faible consommation. Les matériaux organiques sont, plus que les inorganiques, sensibles à l'influence de l'atmosphère ambiante. Ce paramètre joue un rôle majeur sur les performances et la stabilité des OFET.

IV. **MODELISATION ANALYTIQUE DU COURANT DE DRAIN.**

Il faut bien distinguer le transistor monté sur un mono cristal de polymère ou de petites molécules, du transistor fabriqué sur une couche polymère ou de petites molécules. Le premier s'apparente à un transistor sur monocristal, alors que le second est plus proche du transistor sur silicium amorphe.

Le cas qui nous intéresse dans notre travail est le second pour de multiples raisons, la principale étant que le taux de réussite de fabrication du premier est en gros de l'ordre de 1 sur 14.

Dans le cadre du transistor à semi conducteur amorphe, et polymère plus particulièrement, nous allons présenter deux modèles. Le premier, traditionnel, est issu des modélisations du transistor MOS auxquelles sont greffées des adaptations. Nous proposerons ici une version originale de cette représentation.

D'autre part, dans le but d'obtenir une représentation ayant des conséquences sur l'exploitation au plan phénoménologique, nous exposerons un modèle beaucoup moins traditionnel. Il repose sur une compréhension du fonctionnement intime du transistor organique d'une part, et permet d'autre part d'obtenir une image plus fine de la structure des distributions des défauts dans le semi conducteur organique. Non exploitable au stade des connaissances actuelles, il est un outil pour l'avenir.

La figure I.20 donne une image du principe de fonctionnement d'un OTFT en configuration *top contact*, avec ses conditions de polarisation, compte tenu de fait que le transistor travaille en régime d'accumulation.

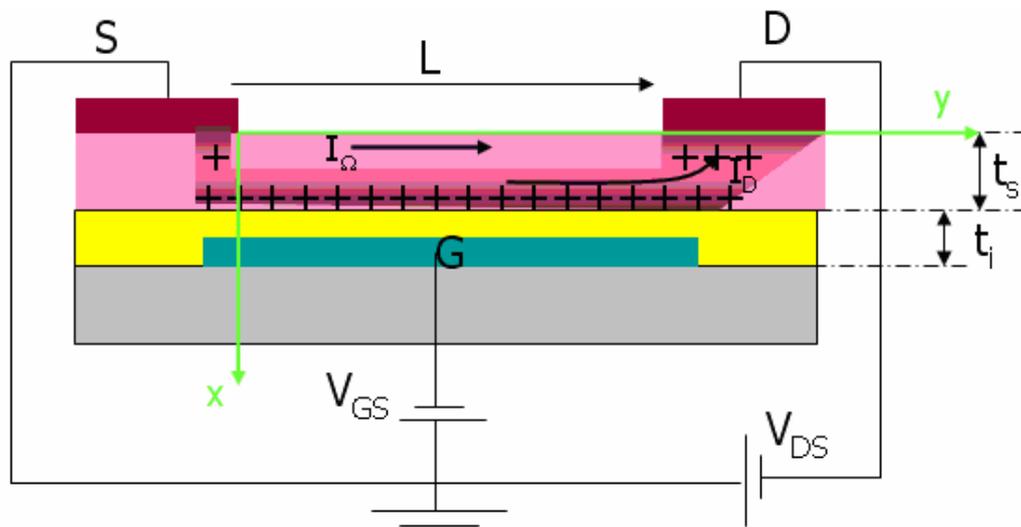


Figure I.20 : Conditions de polarisation, conventions d'écriture, et principe de fonctionnement d'un OTFT, ici en configuration *top contact*.

En régime d'accumulation, de trous pour ce qui nous concerne et de ce que l'on en sait, il n'existe pas de zone déplétion qui isole le canal du reste du substrat du semi conducteur.

Ainsi, au courant de drain I_{DS} résultant des porteurs accumulés par effet de champ de la tension V_{GS} négative, se superpose un courant ohmique de trous majoritaires I_{Ω} dans le semi conducteur organique. Le courant total est par conséquent de la forme :

$$I_T = I_{DS} + I_{\Omega} \quad (I.23)$$

$$I_{\Omega} = j_{\Omega} S \text{ où on écrira : } j_{\Omega} = \sigma_{\Omega} \mathcal{E} \quad \text{avec : } \mathcal{E} = \frac{|V_{DS}|}{L}$$

et $S = wt_s$, t_s représentant l'épaisseur du semi conducteur. Il en résulte que :

$$I_{\Omega} = \sigma_{\Omega} wt_s \frac{|V_{DS}|}{L} \quad (I.24)$$

IV.1. Equation différentielle du courant de drain I_{DS} .

IV.1.1 La charge par accumulation.

Il s'agit ici d'exprimer la charge par accumulation Q_a en fonction de la géométrie de la structure.

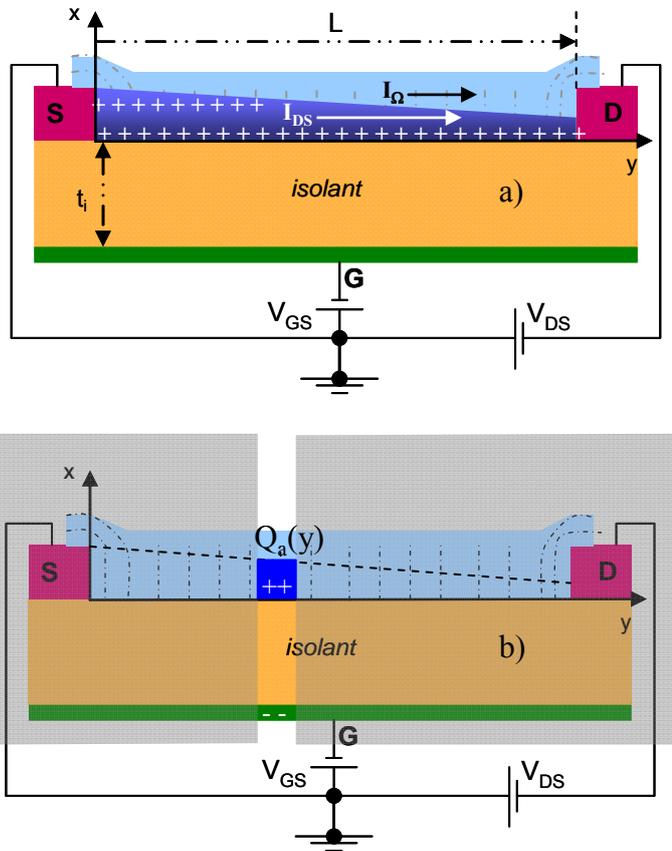
Figure I.21 : a) vue en coupe de la géométrie du MIS FET organique en couches minces dans la structure bottom contact. Rappelons les définitions des paramètres essentiels :

$$C_i = \frac{\epsilon_i}{t_i}$$

$2K = \mu_p C_i$ où K est appelé paramètre de technologie

$$\gamma = \frac{w}{L} \text{ est le paramètre de dessin, } w$$

étant la dimension de la structure selon z . Les lignes en tirets – points représentent la vue en coupe des surfaces équipotentielles dans le semi conducteur (b) : la charge par accumulation et par unité de surface $Q_a(y)$ constituant le canal par accumulation a été isolée de la structure pour montrer qu'elle est une fonction linéaire de y .



Le fonctionnement en régime d'accumulation prend naissance dans une structure idéale dès que les trous apparaissent en surface pour créer une courbure de bandes ϕ_s négative, donc dès que V_{GS} est négative. La charge par unité de surface $Q_a(y)$ vaut donc :

$$Q_a(y) = C_i [V(y) - V_{GS}] \quad (I.25)$$

puisqu'elle est induite à travers la capacité par unité de surface C_i par une charge égale en valeur absolue, mais de signe opposé formée par V_{GS} sur la grille. Il est important de noter pour la suite que $V(y)$, la tension locale dans le canal, doit être mesurée par rapport à la source

puisque la tension de grille est mesurée par rapport à la source. $V(y)$ et V_{GS} doivent en effet avoir même référence de potentiel.

Dans une structure réelle, caractérisée par la tension de bandes plates V_{FBp} , il n'y a que la part de V_{GS} au-delà de V_{FBp} qui contribue réellement à créer la charge $Q_a(y)$. En conséquence :

$$Q_a(y) = C_i \left[V(y) - (V_{GS} - V_{FBp}) \right] \quad (\text{I.26})$$

Cette équation montre que $Q_a(y)$ varie linéairement avec $V(y)$. Comme le champ électrique $\vec{E}(y)$ est supposé constant dans l'approximation du canal long :

$$\vec{E}(y) = -\frac{V_{DS}}{L} \quad (\text{I.27}),$$

V_{DS} varie linéairement avec y ; il en résulte que $Q_a(y)$ en fait de même.

IV.1.2 Equation différentielle du courant.

L'équation du courant s'établit à partir de l'expression de la densité de courant.

Soit $\vec{j}(x, y)$ la densité locale de courant à travers la section $d\vec{S} = w \cdot dx \cdot \vec{e}_y$ dans le plan de section de cote y . L'élément différentiel de courant contribuant au courant de drain I_{DS} est :

$$dI_{DS}(y) = \vec{j}(x, y) \cdot d\vec{S} \quad (\text{I.28})$$

$$\text{Or : } \vec{j}(x, y) = \sigma(x, y) \vec{E}(x, y) \quad \text{avec : } \sigma(x, y) = q p_{\text{ind}}(x, y) \mu_p(x, y) \quad (\text{I.29})$$

où p_{ind} représente la concentration en trous formés par accumulation au moyen de V_{GS} , qui, rappelons le, travaille par induction au moyen de l'effet de champ, d'où l'indice ind.

Or il existe suivant la valeur de V_{GS} deux types de porteur p_{ind} . Examinons plus en détail la situation.

- Pour V_{GS} petit : les états de pièges accepteurs de trous à partir de la BV ne sont pas thermalisés. Ces trous sont dans des états localisés.

$$p_{\text{ind}}(x, y) \mu_p(x, y) = p_{\text{indh}}(x, y) \mu_{\text{ph}}(x, y) \quad (\text{I.30})$$

où p_{indh} est la concentration en trous induits par V_{GS} et effectuant un transport par saut, et μ_{ph} la mobilité associée à ce mode de déplacement des trous.

- Pour V_{GS} grand : le pseudo niveau de Fermi E_{FP} est entré dans la bande HOMO. Deux types de déplacement sont alors possibles :
 - le même que précédemment pour les trous dont les niveaux d'énergie sont au dessous de E_{FP} , et
 - le mode par effet d'entraînement (ou de dérive, "effet drift") pour les trous placés dans les états délocalisés sous le pseudo niveau de Fermi E_{FP} ; leur concentration est p_{indd} et la mobilité associée μ_{pd} .

Si bien que, théoriquement, la conductivité est la superposition de deux termes :

$$\sigma(x, y) = q[p_{indh}(x, y)\mu_{ph}(x, y) + p_{indd}(x, y)\mu_{pd}(x, y)] \quad (\mathbf{I.31}),$$

chacun étant attaché aux deux phénomènes précédemment décrits. Cette écriture pose des difficultés pour l'intégration analytique du courant de drain ultérieurement. Ainsi se satisfait-on de la forme d'écriture :

$$\mu_p(y) \int_0^{x_a(y)} p(x, y) dx = \int_0^{x_a(y)} [\mu_{ph}(x, y)p_{indh}(x, y) + \mu_{pd}(x, y)p_{indd}(x, y)] dx \quad (\mathbf{I.32})$$

Et en effectuant l'approximation du canal long :

$$\sigma(x, y) = q\mu_p p(y) \quad \text{où} \quad p(y) = \int_0^{x_a(y)} p(x, y) dx$$

Il vient ainsi :

$$dI_{DS} = \mu_p w E(y) q p(y) dx$$

Soit

$$I_{DS} = \mu_p w E(y) \int_0^{x_a(y)} q p(y) dx \quad (\mathbf{I.33})$$

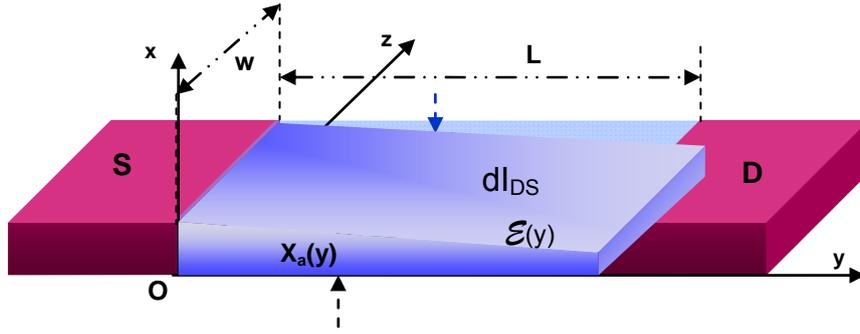


Figure I.22 : éléments différentiels permettant de calculer le courant de drain I_{DS} . L'élément différentiel d'épaisseur dx est découpé dans la tranche située en y du canal d'accumulation d'épaisseur $x_a(y)$. Il donne naissance à l'élément de courant source – drain dl_{DS} .

La quantité sous le signe somme $\int_0^{x_a(y)} qn(y)dx = Q_a(y)$ (I.34) qui vaut d'après (I.26)

$$Q_a(y) = C_i \left[V(y) - (V_{GS} - V_{FBp}) \right]$$

Si bien qu'au total, en reportant dans (I.33) et en écrivant que : $\mathbf{E}(y) = -\frac{dV}{dy}(y)$, il vient :

$$I_{DS} = \mu_p w C_i [V_{GS} - V_{FBp} - V(y)] \frac{dV}{dy}(y) \quad (\text{I.35})$$

Soit en séparant les variables :

$$\boxed{[V_{GS} - V_{FBp} - V(y)] dV(y) = \frac{I_{DS}}{\mu_p C_i w} dy} \quad (\text{I.36})$$

qui constitue ce qui est appelé "l'équation différentielle du courant de drain".

IV.1.3 Le courant de drain I_{DS} en régime linéaire

Compte tenu de la géométrie de la figure I.22, le long du canal,

- ❖ la tension $V(y)$ varie de $V(y=0)=0$ (puisque $V(y)$ est mesurée par rapport à la source) à $V(y=L)=V_{DS}$.
- ❖ pendant que y varie de 0 à L .

Dans ces conditions, l'intégration des deux membres de l'égalité (I.36) conduit à :

$$(V_{GS} - V_{FBp}) \int_0^{V_{DS}} dV(y) - \int_0^{V_{DS}} V(y) dV(y) = \frac{I_{DS}}{\mu_p C_i W} \int_0^L dy$$

Qui devient, en posant : $\gamma = \frac{W}{L}$, appelé *paramètre de dessin*,

et : $K = \frac{\mu_p C_i}{2}$, désigné comme le *paramètre de technologie*,

$$(V_{GS} - V_{FBp}) V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} = \frac{I_{DS}}{2K\gamma}$$

Soit encore pour le courant de drain :

$$I_{DS} = 2K\gamma \left[(V_{GS} - V_{FBp}) V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right] \quad (I.37)$$

Cette équation décrit le courant de drain en régime dit "linéaire" et dans la zone de distorsion avant d'entrer en régime de saturation.

IV.1.4 Le courant de drain en régime de saturation

Lorsque $|V_{DS}|$ augmente, l'expression (I.26) de la charge par accumulation :

$$Q_a(y) = C_i \left[V(y) - (V_{GS} - V_{FBp}) \right]$$

va s'annuler lorsque $V(y)$ compensera exactement le terme $(V_{GS} - V_{FBp})$. La valeur de y pour laquelle cette compensation se fera en premier là où $|V(y)|$ est le plus grand dans le canal, c'est-à-dire pour $y=L$. L'annulation de $Q_a(y)$ se fera donc pour :

$$V_{DS} - (V_{GS} - V_{FBp}) = 0$$

Soit pour :

$$V_{DS} = V_{DS}]_{sat} = V_{GS} - V_{FBp} \quad (I.38)$$

$V_{DS}]_{sat}$ est appelée la tension drain – source à saturation. Quand $|V_{DS}|$ continuera à croître au delà de cette valeur, la nullité de $Q_a(y)$ se produira pour $y=L' < L$ (figure I.23). La longueur du canal se raccourcit.

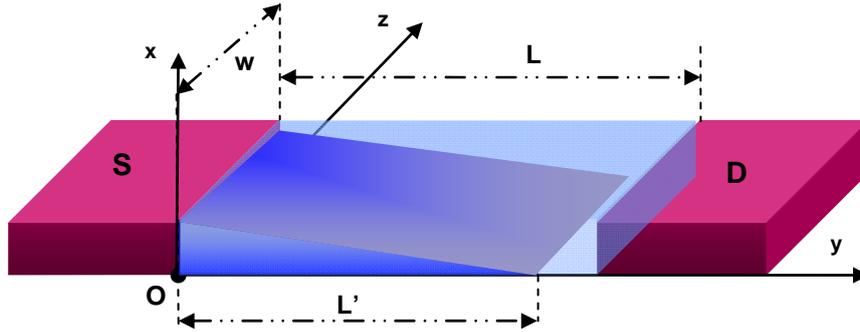


Figure I.23 : forme du canal en régime de saturation. La longueur du canal est plus petite que la distance L entre source et drain. Les porteurs par accumulation franchissent la distance $(L-L')$ par le processus d'injection.

La tension en $y=L'$, l'extrémité du canal à saturation, vaut toujours $V(L')=V_{DS}]_{sat}$, quelle que soit L' . Les porteurs arrivent en L' avec leur énergie maximale : $E_{max}=-qV_{DS}]_{sat}=\frac{1}{2}m_p v_{max}^2$, si v_{max} est leur vitesse maximale. Cette vitesse devra leur permettre de franchir de façon balistique l'espace compris entre L' et L . Il se peut qu'il y ait des recombinaisons avec des électrons minoritaires; ce phénomène reste peu probable dans la mesure où cette zone est constituée par du semi conducteur p. La différence par rapport à un semi conducteur classique inorganique, travaillant en inversion, est que cette partie de l'espace est alors constituée de la zone de déplétion, donc pauvre en porteurs. L'encombrement en porteurs produit dans cette région, pour un organique, est à l'origine d'un échauffement par effet Joule, qui peut être à l'origine de la destruction du composant.

L'expression du courant de drain dans ce régime de saturation s'obtient en remplaçant V_{DS} par son expression $V_{DS}]_{sat}$ (I.38), soit :

$$I_{DS} = I_{DSS} = 2K\gamma \left[(V_{GS} - V_{FBp})(V_{GS} - V_{FBp}) - \frac{(V_{GS} - V_{FBp})^2}{2} \right] \quad (I.39)$$

Et finalement, le courant de drain à saturation vaut :

$$I_{DSS} = K\gamma (V_{GS} - V_{FBp})^2 \quad (I.40)$$

On remarque que le courant de drain ne dépend plus de la tension de drain V_{DS} ; il atteint la valeur maximale de saturation I_{DSS} . Le transistor fonctionne donc comme une source de courant; c'est un élément fondamental en conception de circuit intégré où l'on travaille beaucoup à partir du concept de miroir de courant.

IV.1.5 Le courant total I_T

IV.1.5.1 En régime linéaire.

Au courant de drain $I_{DS} = 2k\gamma[(V_{GS} - V_{FB_p})V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2}]$

s'ajoute le courant ohmique :

$$I_{\Omega} = \sigma_{\Omega} w t_s \frac{|V_{DS}|}{L}$$

soit, en tenant compte du signe négatif de V_{DS} :

$$I_T = 2k\gamma[(V_{GS} - V_{FB_p})V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2}] - \sigma_{\Omega} w t_s \frac{V_{DS}}{L} \quad \text{(I.41)}$$

IV.1.5.2 En régime de saturation.

A la valeur donnée par l'équation (I.40) s'ajoute le terme I_{Ω} :

$$I_T = K\gamma[V_{GS} - V_{FB}]^2 - \sigma_{\Omega} w t_s \frac{V_{DS}}{L} \quad \text{(I.42)}$$

V. LE MODELE FONCTIONNEL D'UN OTFT.

Ce modèle repose sur la combinaison des modèles phénoménologiques des transistors TFT sur silicium amorphe hydrogéné (a-SiH) de Stutzmann, Biegelson, Street[40], et Mikaël Schurr[41,42] d'une part, et d'autre part sur un modèle analytique du transistor organique développé par Gilles Horowitz et P.Delannoy[43].

Les milieux organiques en couches sont caractérisés, ainsi que tous les matériaux amorphes par une grande quantité de centres de défauts localisés dans l'espace en grande majorité aux joints de grain, et en énergie à l'intérieur de la bande interdite. Suivant le signe et l'amplitude de la tension locale $V(y)$, et la nature de ces défauts, des charges seront piégées ou dépiégées de ces centres. Suivant leur destination, elles participeront, ou ne participeront pas à la constitution de la charge induite Q_{ind} pour constituer le canal d'enrichissement.

Le mécanisme de piégeage ou dépiégeage sera illustré selon le mécanisme habituel des électrons dans les semi conducteurs minéraux. Nous donnerons en parallèle la représentation

en trous, moins aisée, mais plus naturelle pour les organiques. Nous expliquerons ensuite comment se déduit de la réparation de ces centres de défauts la position du niveau de Fermi. Dans une étape intermédiaire, nous verrons comment peut se calculer la charge induite localement par application de la tension de grille V_{GS} .

Ce modèle est à l'heure actuelle non exploitable, mais il représente un outil fort intéressant pour l'avenir. Il permet en effet de relier très directement la distribution en énergie des centres des pièges au fonctionnement électronique du transistor. Dès que les études par pompage de charge auront conduit à la connaissance de cette distribution, on aura accès à la valeur du courant I_{DS} et à la mobilité effective.

V.1. Les mécanismes d'échange de charges entre les centres de défaut et les bandes d'énergie.

V.1.1 Echanges avec la bande de conduction : deux cas de situation.

a)- Les centres de défaut résultent de la présence de centres donneurs d'électrons, qui cèdent un électron à la BC. Leurs états de charge sont successivement 0 puis +1. On les représente selon l'équation :



Un trou est alors localisé dans le centre de défaut.

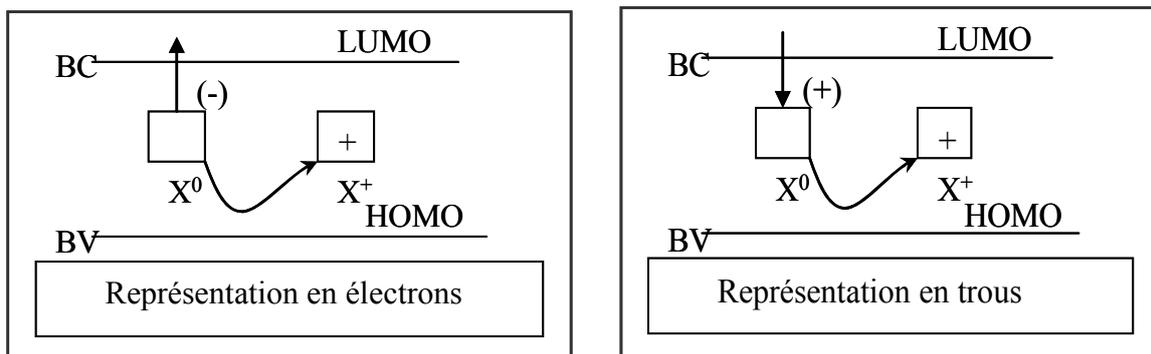


Figure I.24 : échange de charges avec la bande de conduction, représentation en électron et en trou pour les centres donneurs de trous.

b)- Les centres de défaut sont des centres accepteurs d'électrons. Ils récupèrent un électron en provenance de la BC. Les états de charge sont successivement 0 et -1. Un électron est localisé dans le centre de défaut.

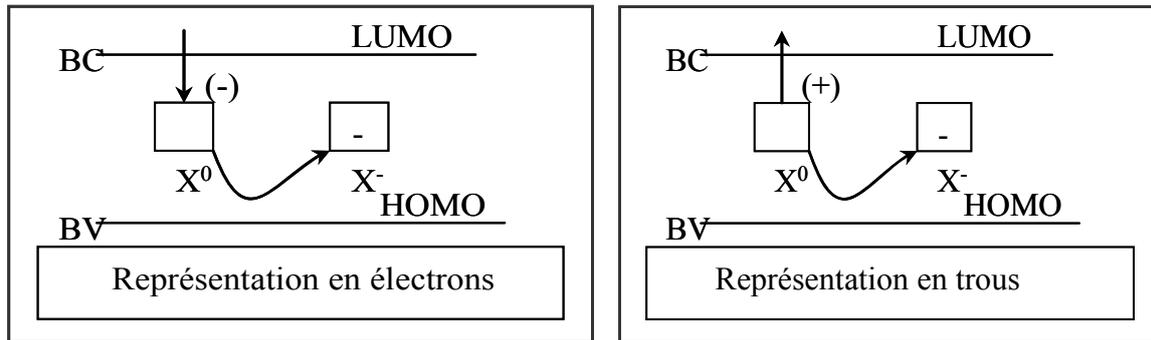


Figure 1.25 : échange de charges avec la bande de conduction, représentation en électron et en trou pour les centres accepteurs de trous.

V.1.2 Echanges avec la bande de valence : deux cas de situation de la même façon.

a)- Des centres donneurs de trous alimentent la bande de valence. Les états de charge successifs du centre de défaut sont successivement 0 et -1. Un électron est localisé dans le centre de défaut.

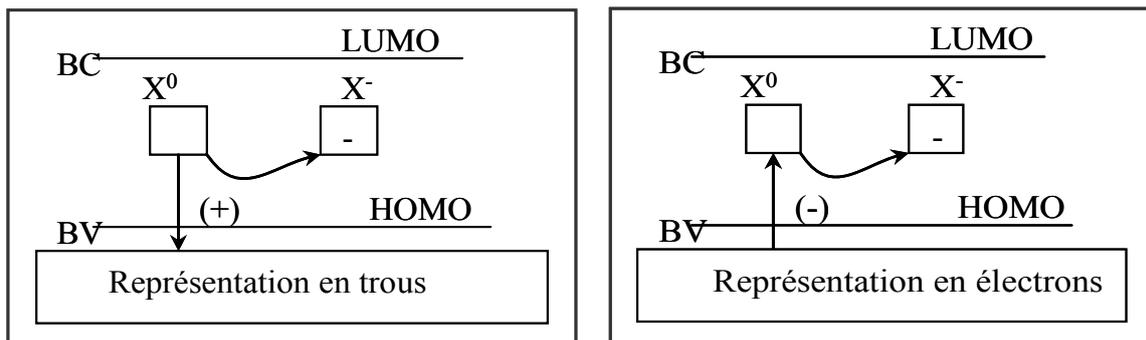


Figure 1.26 : échange de charges avec la bande de valence, représentation en électron et en trou pour les centres donneurs de trous.

b)- les centres accepteurs de trous sont alimentés en trous par la BV. Les états de charge successive du centre de défauts sont successivement 0 et +1. Un trou se trouve localisé dans le centre de défaut.

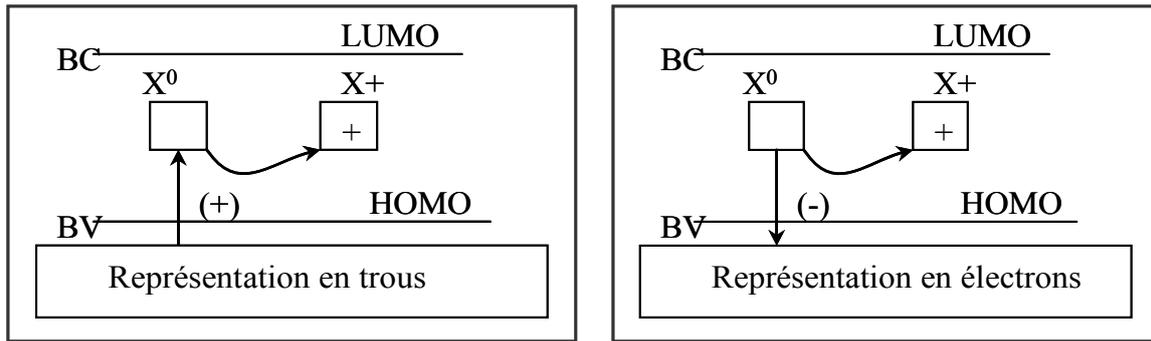


Figure 1.27 : échange de charges avec la bande de valence, représentation en électron et en trou pour les centres donneurs de trous.

V.1.3 Détermination du niveau de Fermi E_F à partir des profils de distribution des défauts.

Pour ce qui suit, on qualifiera de centre accepteur un centre accepteur d'électrons et de centre donneur un centre donneur d'électron (on revient à la définition élémentaire dans la représentation en électrons).

La position du niveau de Fermi sera déterminée par la condition de neutralité électronique. Autrement dit, la somme totale Q_a des charges piégées dans les centres accepteurs additionnée à la charge totale Q_d piégée dans les centres donneurs est nulle :

$$Q_a + Q_d = 0 \quad (I.43)$$

V.1.4 Détermination de $Q_d > 0$

Cette charge est effectivement positive puisque le centre de défaut a donné un électron. Dans la représentation de la DOS (Density of States), on prendra une répartition du type rencontré dans les milieux amorphes :

$$g_d(E) = g_{vd} e^{-\frac{E-E_H}{E_d}} = g_{vd} e^{\frac{E_H-E}{E_d}} \quad (I.44)$$

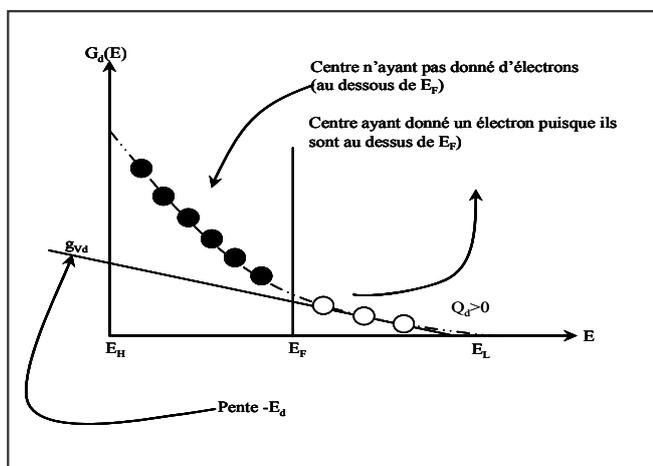


Figure 1.28 : représentation de la densité des états donneurs de la bande HOMO.

où g_{vd} représente la densité des états donneurs au niveau E_H de la bande HOMO, valeur extrapolée de la courbe des états profonds donneurs de pente $-E_d$ (en représentation semi-log).

$$Q_d = +q \int_{E_F}^{\infty} g_d(E) dE = qg_{vd} \int_{E_F}^{\infty} e^{\frac{E_H-E}{E_d}} dE \quad (I.45)$$

où Q_d est la charge par unité de volume.

Effectuons le changement de variable : $u = \frac{E_H - E}{E_d}$

$dE = -E_d du$.

$$Q_d = -qg_{vd} E_d \int_{u_F}^{-\infty} e^{-u} du \quad \text{avec} \quad u_F = \frac{E_H - E_F}{E_d}$$

$$= qg_{vd} E_d [e^u]_{-\infty}^{u_F} = qg_{vd} E_d [e^{u_F} - 0]$$

$$\Rightarrow \boxed{Q_d = qg_{vd} E_d e^{\frac{E_H - E_F}{E_d}}} \quad (I.46)$$

V.1.5 Détermination de $Q_a < 0$

La charge d'accumulation Q_a est la charge Q_{SC} lorsqu'on se place en régime d'accumulation d'électrons. Donc Q_a est négative puisque le centre de défaut a pris un électron. La distribution dans la DOS des états profonds accepteurs dans les milieux amorphes est souvent de type :

$$g_a(E) = g_{ca} e^{\frac{E-E_L}{E_a}} \quad (I.47)$$

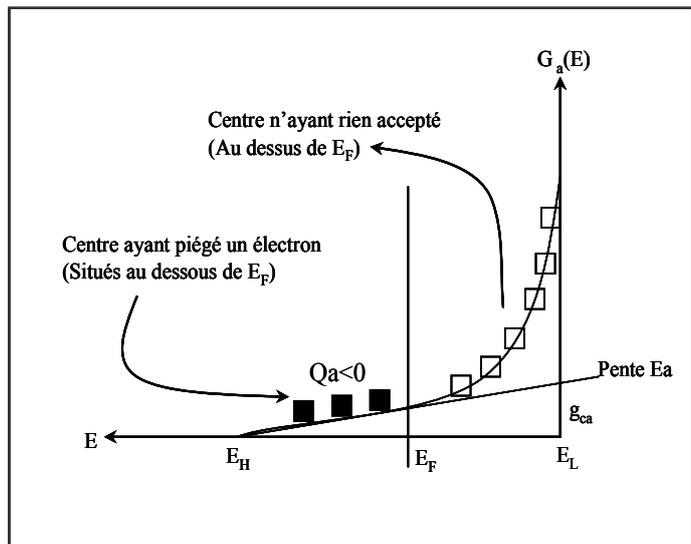


Figure 1.29 : représentation de la densité des états accepteurs de la bande LUMO.

où g_{ca} représente la densité des états accepteurs au niveau E_L de la bande LUMO. g_{ca} est obtenu par extrapolation de la courbe $g_a(E)$ dans les états profonds de la bande interdite en représentation semi-log.

$$Q_a = -q \int_{E_H}^{E_F} g_a(E) dE = -q g_{ca} \int_{-\infty}^{E_F} e^{\frac{E-E_L}{E_a}} dE \quad (\text{I.48})$$

Soit en effectuant le changement de variable $u = \frac{E-E_L}{E_a} \rightarrow dE = E_a du$

$$Q_a = -q g_{ca} E_a \int_{-\infty}^{u_F} e^u du \quad \text{avec} \quad u_F = \frac{E_F - E_L}{E_a}$$

$$= -q g_{ca} E_a [e^{u_F} - 0]$$

$$\Rightarrow \boxed{Q_a = -q g_{ca} E_a e^{\frac{E_F - E_L}{E_a}}} \quad (\text{I.49})$$

V.1.6 Détermination de la position de E_F .

Rappelons que la position du niveau de Fermi est déterminée par la condition de neutralité électronique, soit en portant (I.46) et (I.49) dans (I.43) : $Q_a + Q_d = 0$, il vient :

$$-q g_{ca} E_a e^{\frac{E_F - E_L}{E_a}} + q g_{vd} E_d e^{\frac{E_H - E_F}{E_d}} = 0$$

$$\frac{g_{vd} E_d}{g_{ca} E_a} = e^{\left[\frac{E_F - E_L}{E_a} - \frac{E_H - E_F}{E_d} \right]}$$

$$\ln \left| \frac{g_{vd} E_d}{g_{ca} E_a} \right| = \frac{E_F - E_L}{E_a} - \frac{E_H - E_F}{E_d}$$

or $\frac{g_{vd} E_d}{g_{ca} E_a} > 0$; il vient dans ces conditions :

$$(E_F - E_L) E_d - (E_H - E_F) E_a = E_a E_d \ln \left| \frac{g_{vd} E_d}{g_{ca} E_a} \right|$$

Soit en introduisant la largeur du gap de mobilité $E_g = E_L - E_H$, il en résulte que :

$$E_L - E_F = \frac{E_a E_g}{E_a + E_d} - \frac{E_a E_d}{E_a + E_d} \ln \frac{g_{vd} E_d}{g_{ca} E_a}$$

Soit encore pour la position du niveau de Fermi :

$$E_F = E_L - \frac{E_a E_g}{E_a + E_d} + \frac{E_a E_d}{E_a + E_d} \ln \frac{g_{vd} E_d}{g_{ca} E_a} \quad (I.50)$$

V.2. Modélisation du régime d'accumulation de trous

V.2.1 Mécanisme de formation du canal

Lorsque la tension de grille V_{GS} devient négative, le HOMO se relève à l'interface et vient garnir les états de défauts en trous. Le canal commence à se former (figure I.30), mais la densité de trous formés n'est pas suffisante pour déplacer de façon significative le pseudo niveau de Fermi des trous E_{FP} défini par :

$$p = p_i e^{\frac{E_i - E_{FP}}{KT}} \quad (I.51)$$

où E_i est le milieu du gap de mobilité, et p_i la concentration en trous intrinsèques, c'est-à-dire à $V_{DS}=V_{GS}=0$, soit à l'équilibre thermodynamique.

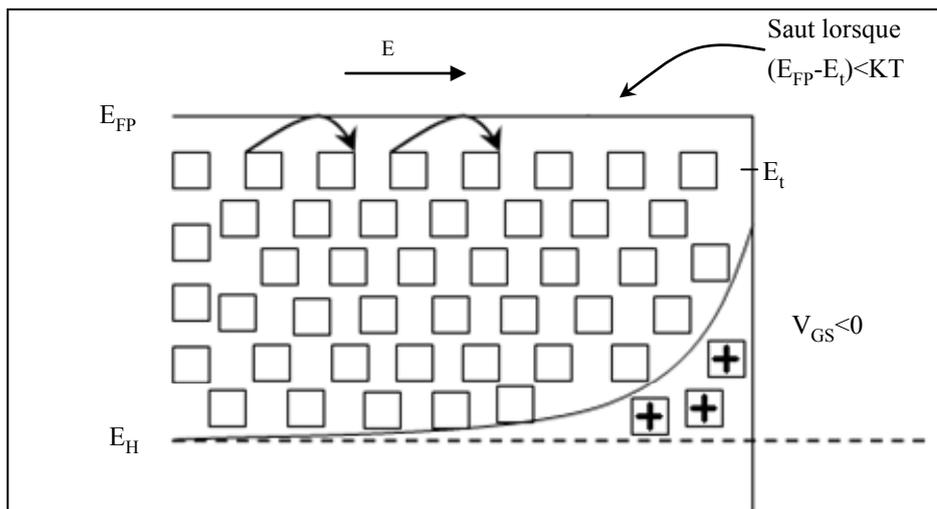


Figure I.30 : représentation de la formation du canal dans la bande HOMO à petit V_{GS} .

Imaginons maintenant que, continuant à augmenter l'amplitude de V_{GS} , on atteigne une valeur $V_{GS2} \ll V_{GS1}$ telle que la quantité de trous formés déplace le pseudo niveau de

Fermi vers le bas, au point qu'il traverse la bande HOMO (figure I.31). Les trous qui seront au dessus de E_{FP} , à la différence des autres, seront délocalisés dans la bande HOMO. Il existera alors deux régimes de conduction :

- Le régime par trous localisés, donc par mécanisme de saut activé thermiquement et peut être assisté par effet tunnel.
- Le régime par trous délocalisés dans la bande HOMO, donc par un mécanisme de transport de type 'drift'. Cette thermalisation des trous entraînera une amélioration de la mobilité. En fait on sera en présence de deux types de mobilité :

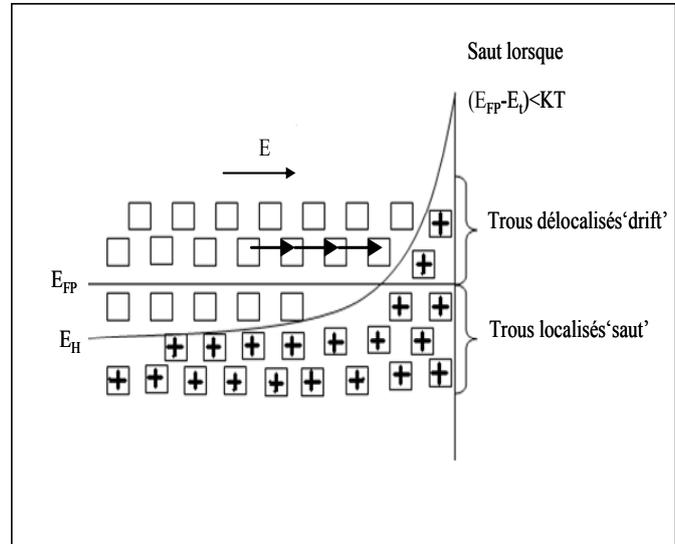


Figure I.31 : représentation de la formation du canal à grand V_{GS} .

- ❖ Celle du mécanisme par saut.
- ❖ Celle du mécanisme par courant drift.

V.2.2 Détermination de la densité de porteurs.

Partons de la situation de bandes plates pour simplifier dans un premier temps. Toujours dans le cadre des hypothèses, restons dans le modèle du canal long, donc dans lequel le champ électrique $E(x, y)$ ne dépend que de la variable d'espace y .

Effectuons un premier calcul au droit de la source.

La charge par unité de surface dans le canal, au droit de la source, induit par l'application de $V_{GS} < 0$ est : $Q_{inds} = q p_{inds}$ (I.52)

Le théorème de Gauss appliqué au droit de la source donne : $E(y = 0) = -\frac{Q_{inds}}{\epsilon_i}$ (I.53)

à l'interface semi conducteur isolant. Or, à cette interface le champ vaut

$$E(y = 0) = \frac{V_{GS}}{\epsilon_i}$$

$$\rightarrow Q_{\text{inds}} = qp_{\text{inds}} = -\frac{\epsilon_i}{t_i} V_{\text{GS}} \quad (\text{I.54})$$

Dans le canal pour un y quelconque différent de 0, où $V(y)$, la tension locale par rapport à la source n'est plus nulle, on aura :

$$Q_{\text{ind}}(y) = qp_{\text{ind}}(y) = -\frac{\epsilon_i}{t_i} (V_{\text{GS}} - V(y)) \quad (\text{I.55})$$

Lorsque la tension de bande plate n'est plus nulle, tout ce qui a été dit reste vrai en décalant V_{GS} de la valeur de la tension de bandes plates V_{FBp} donnée par (I.54). Il en résulte que :

$$Q_{\text{inds}} = qp_{\text{inds}} = -\frac{\epsilon_i}{t_i} (V_{\text{GS}} - V_{\text{FBp}}) = -C_i (V_{\text{GS}} - V_{\text{FBp}}) \quad (\text{I.56})$$

Plaçons nous ensuite en un point y dans le canal. L'équation (I.56) reste vrai à condition de tenir compte du fait que le fond du substrat semi conducteur, référencé à 0 dans la situation précédente est maintenant au potentiel $V(y)$. La charge induite $Q_{\text{ind}}(y)$ dans la capacité MIS, C_i , est stockée sous une différence de potentiel $(V_{\text{GS}} - V_{\text{FBp}})$ pour l'électrode de grille et $V(y)$ pour l'électrode de semi conducteur.

$$\rightarrow Q_{\text{ind}}(y) = qp_{\text{ind}}(y) = -\frac{\epsilon_i}{t_i} [(V_{\text{GS}} - V_{\text{FBp}}) - V(y)] = -C_i [(V_{\text{GS}} - V_{\text{FBp}}) - V(y)] \quad (\text{I.57})$$

Des relations (I.56) et (I.57) il vient : $Q_{\text{ind}}(y) = Q_{\text{inds}} + C_i V(y)$ ou encore :

$$p_{\text{ind}}(y) = p_{\text{inds}} + \frac{C_i}{q} V(y) \quad (\text{I.58})$$

V.3. Le courant de drain et le courant total

L'équation du courant s'établit à partir de l'expression de la densité de courant :

$$\vec{j}(x, y) = \sigma(x, y) \vec{E}(x, y) \quad \text{avec à priori:}$$

$$\sigma(x, y) = qp_{\text{ind}}(x, y) \mu_p(x, y) \quad (\text{I.59})$$

Or il existe suivant la valeur de V_{GS} deux types de porteur p.

- Pour V_{GS} petit : les états de piège accepteur de trous à partir de la BV ne sont pas thermalisés. Ces trous sont dans des états localisés.

$$p_{\text{ind}}(x, y) \mu_p(x, y) = p_{\text{indh}}(x, y) \mu_{\text{ph}}(x, y) .$$

où p_{indh} est la concentration en trous induits par V_{GS} et effectuant un transport par saut, et μ_{ph} la mobilité associée à ce mode de déplacement des trous.

- Pour V_{GS} grand : le pseudo niveau de Fermi E_{FP} est entré dans la bande HOMO. Deux types de déplacement ont lieu :
 - le même que précédemment pour les trous dont les niveaux d'énergie sont au dessous de E_{FP} .
 - le mode par effet d'entraînement (ou de dérive, 'effet drift') pour les trous placés dans les états délocalisés sous le pseudo niveau de Fermi E_{FP} .

Quoiqu'il en soit, l'équation du courant se déduit de la relation :

$$dI_{\text{DS}} = j(x, y)w dx \quad (\text{I.60})$$

soit en intégrant sur l'épaisseur x_a de la couche d'accumulation et dans l'approximation de canal long où $E(x, y) = E(y)$.

$$dI_{\text{DS}} = qwE(y) \int_0^{x_a(y)} p_{\text{ind}}(x, y) \mu_p(x, y) dx$$

Le terme de l'intégrale est une constante quelque soit y puisque le courant ne dépend pas de y . En particulier en $y=0$.

On posera par convention d'écriture en tenant compte des hypothèses du canal long :

$$p_{\text{ind}}(x, y) \cdot \mu_p(x, y) = p_{\text{ind}}(y) \cdot \mu_{\text{FET}}(y) \quad (\text{I.61})$$

Etant donné que le champ électrique local $E(y) = -\frac{dV(y)}{dy}$, l'intégration de l'équation (I.61)

donne :

$$I_{\text{DS}} = q \cdot w \cdot p_{\text{ind}}(y) \cdot \mu_{\text{FET}}(y) \cdot \frac{dV(y)}{dy}, \text{ soit en intégrant le long du canal :}$$

$$I_{\text{DS}} \int_0^L dy = q \cdot w \cdot \int_0^{V_{\text{DS}}} p_{\text{ind}}(y) \cdot \mu_{\text{FET}} \cdot dV(y)$$

où L est la longueur du canal et $p_{\text{ind}}(y) = p_{\text{indS}} + C_i \cdot \frac{V(y)}{q}$ d'après (I.58)

$$\text{D'où :} \quad I_{\text{DS}} = \frac{q \cdot w}{L} p_{\text{indS}} \int_0^{V_{\text{DS}}} \left[1 + \frac{C_i}{q_{\text{indS}}} \cdot V(y) \right] \cdot \mu_{\text{FET}}(y) \cdot dV(y)$$

Soit en effectuant le changement de variable : • $u = 1 + C_i \cdot \frac{V(y)}{q \cdot p_{\text{indS}}} \Rightarrow dV(y) = q \cdot p_{\text{indS}} \cdot \frac{du}{C_i}$

• bornes : pour $V(y)=0 \Rightarrow u=1$

pour $V(y)=V_{\text{DS}}$

$$\Rightarrow u = u_{\text{DS}} = 1 + C_i \cdot \frac{V_{\text{DS}}}{q \cdot p_{\text{indS}}}$$

Si bien que : $I_{\text{DS}} = \frac{q^2 \cdot w \cdot p_{\text{indS}}^2}{L \cdot C_i} \int_1^{u_{\text{DS}}} u \cdot \mu_{\text{FET}}(u) \cdot du$ soit avec $\frac{W}{L} = \gamma$

$$I_{\text{DS}} = \frac{q^2 \cdot p_{\text{indS}}^2}{C_i} \cdot \gamma \int_1^{u_{\text{DS}}} u \cdot \mu_{\text{FET}}(u) \cdot du \quad \text{(I.62)}$$

Le terme qui complique l'interprétation de cette intégration est $\mu_{\text{FET}}(y)$ (ou $\mu_{\text{FET}}(u)$). Il contient en effet les deux régimes de conduction :

- Le terme des bords de la bande HOMO relatif aux trous localisés avec une mobilité du type saut : μ_{ph} (h pour hopping).
- Le terme au-dessus de E_{Fp} relatif aux trous délocalisés, donc à des états libres, avec une mobilité du type 'drift' ; μ_{pf}

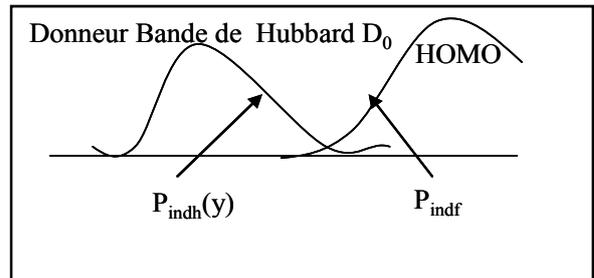
Ainsi dans l'équation (I.61), le produit : $p_{\text{ind}}(y) \cdot \mu_{\text{FET}}(y)$ se présentera sous la forme :

$$p_{\text{ind}}(y) \cdot \mu_{\text{FET}}(y) = p_{\text{indh}}(y) \cdot \mu_{\text{ph}}(y) + p_{\text{indd}}(y) \cdot \mu_{\text{pd}}(y) \quad \text{(I.63)}$$

où $p_{\text{indd}}(y)$ est la concentration en trous délocalisés (libre). Or, la concentration totale en trous $p_{\text{ind}}(y)$ vérifie :

$$p_{\text{ind}}(y) = p_{\text{indh}}(y) + p_{\text{indd}}(y)$$

$$\rightarrow p_{\text{indd}}(y) = p_{\text{ind}}(y) - p_{\text{indh}}(y)$$



D'après (I.63), $\mu_{\text{FET}}(y)$ se présentera donc sous la forme :

$$\mu_{\text{FET}}(y) = \frac{p_{\text{indh}}(y)}{p_{\text{ind}}(y)} \cdot \mu_{\text{ph}} + \left[\frac{p_{\text{ind}}(y)}{p_{\text{ind}}(y)} - \frac{p_{\text{indh}}(y)}{p_{\text{ind}}(y)} \right] \cdot \mu_{\text{pf}}(y) \quad \text{soit en posant } \eta_h = \frac{p_{\text{indh}}(y)}{p_{\text{ind}}(y)}$$

$$\mu_{FET}(y) = \eta_h(y) \cdot \mu_{ph}(y) + (1 - \eta_h(y)) \cdot \mu_{pf}(y) \quad (\text{I.64})$$

V.4. Les régimes de fonctionnement

On distinguera 4 types de fonctionnement :

1) Aux petites valeurs de V_{GS} et V_{DS} où le canal est uniquement constitué de porteurs localisés, donc où $p_{ind}=0$

$$\mu_{FET}(y) = \mu_{ph}(y)$$

2) Dès que V_{GS} atteint la valeur V_1 pour laquelle apparaissent les porteurs délocalisés. La mobilité est donnée par l'équation (I.64).

3) Lorsque V_{GS} atteint une valeur V_2 telle que tous les niveaux de défaut sont sous la bande HOMO, alors :

$$\mu_{FET}(y) = \mu_{pd}(y)$$

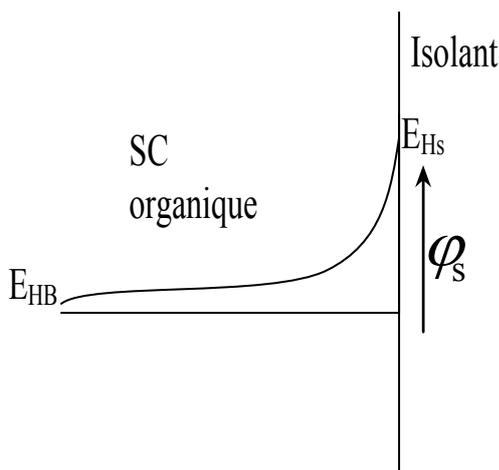
4) Lorsque $|V_{DS}|$ augmente, la tension $V(y)$ augmente elle aussi. Il arrive un moment où :

$$Q_{ind}(y) = C_i \cdot [V_{GS} - V_{FBp} - V(y)] \quad (\text{I.65})$$

s'annule $\Leftrightarrow (p_{ind}(y)=0)$. On peut parler de pincement du canal. On parle en général d'effet de saturation. Dans ce cas : $V(y) = V_{GS} - V_{FBp}$

Bien entendu, c'est le y où le $V(y)$ est le plus grand dans le canal que l'évènement se produira, c'est donc en $y=L$, soit $V(y)=V_{DS}$. On aura alors :

$$V_{DS|sat} = V_{GS} - V_{FBp}$$



Si $\phi_s = E_{HB} - E_{Hs}$ mesure la courbure de bande dans le semi conducteur, avec

- E_{Hs} : position de la bande HOMO à l'interface semi conducteur/isolant

- E_{HB} : position de la bande HOMO au fond du substrat de semi conducteur.

En passant du régime 1 au régime 4, la courbure de bande augmente.

Il se peut maintenant que le phénomène de saturation se présente dans le premier régime de fonctionnement où V_{GS} est petit. Même chose pour les régimes 2 et 3.

Etant donné que dans le DOS, la loi de variation des densités en porteurs varie avec des lois exponentielles dont la représentation en semi-log présente des pentes différentes suivant leur profondeur dans la bande interdite :

- avec la pente E_1 pour les trous localisés,
- avec la pente E_2 pour les trous libre, (figure I.34)

alors, la densité totale $p_{ind}(y)$ en trous présentera en fonction de φ_s des changements de pente en représentation semi-log du type de ceux illustrés sur la figure I.35.

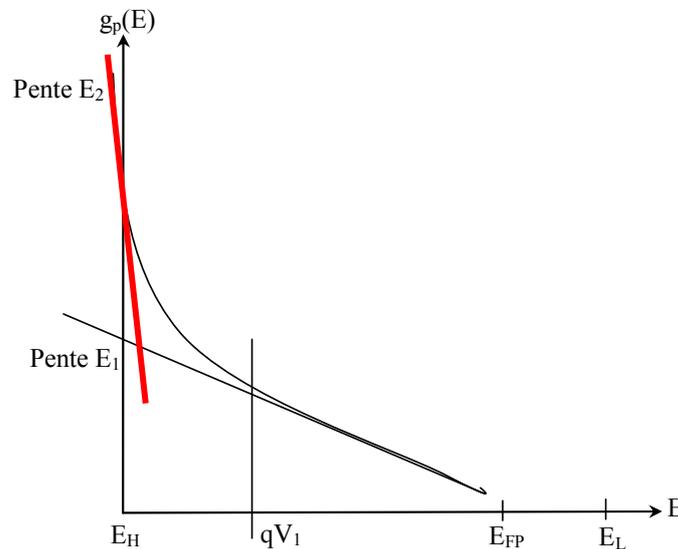


Figure I.34 : variation des pentes de la DOS en fonction des profondeurs en densité de porteurs dans la bande interdite.

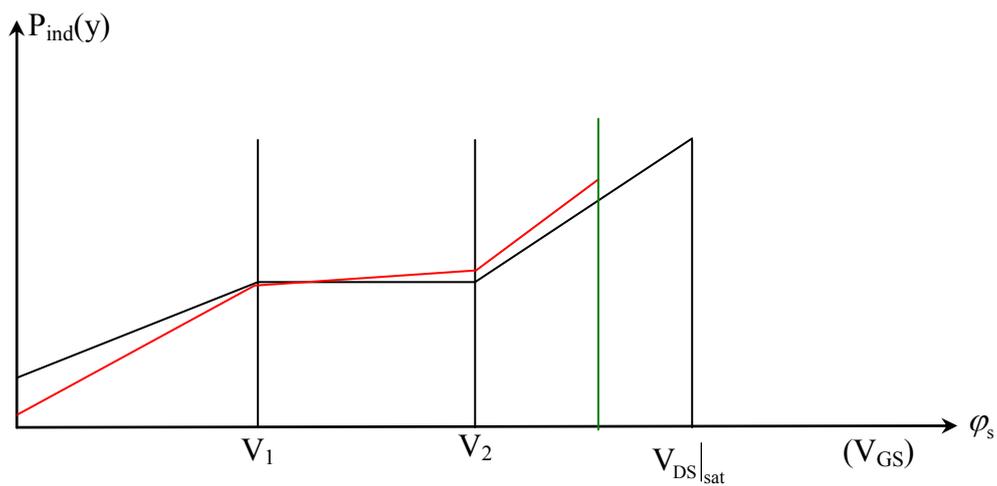


Figure I.35 : variations de $p_{ind}(y)$ en fonction de V_{GS} ou de φ_s .

CHAPITRE II

**TECHNIQUE EXPERIMENTALES ET
MATERIAUX UTILISES**

CHAPITRE II**TECHNIQUE EXPERIMENTALES ET MATERIAUX
UTILISES**

Pour mieux comprendre comment sont liés les résultats expérimentaux et les impératifs de manipulation, nous présentons dans un premier temps les outils de caractérisation et dans un second temps, sans être exhaustif, les propriétés physiques des matériaux organiques et de l'oxyde métallique entrant dans la fabrication des transistors organiques à couche mince et des circuits logiques.

**I. METHODES DE CARACTERISATIONS MORPHOLOGIQUE ET
CRISTALLOGRAPHIQUE DES COUCHES MINCES.**

La validation des procédés et des matériaux se fera à partir des caractéristiques électriques mais aussi topologiques, optiques et cristallines. Pour cela sont exposées ici les différentes techniques exploratoires que nous avons mises en œuvre lors du travail.

I.1. Microscopie à force atomique [44].

Les mesures AFM (Atomic Force Microscopy) caractérisent la topologie de surface du matériau et renseignent en particulier sur la rugosité de surface.

I.1.1 Fonctionnement d'un AFM

La microscopie par force atomique (AFM : Atomic Force Microscopy) appartient à la catégorie des procédés de microscopie en champ proche, ce qui signifie qu'on s'intéresse uniquement aux effets des champs à courte portée. Les effets à longue distance, coulombiens essentiellement, ne sont pas concernés. Ces effets à petite distance peuvent être de nature attractive, ou répulsive.

Les effets attractifs sont en général attribués à des formes de potentiel du type Van der Waals ($V(r) \sim r^{-6}$) et se manifestent pour des distances de pointe-surface supérieures à 1nm. Rappelons qu'on en distingue classiquement trois variétés,

- *les interactions de Keesom*, liées à des effets d'orientation entre dipôles du type dipôle permanent / dipôle permanent, avec

$$V(r) \approx K_K \cdot \mu_1^2 \cdot \mu_2^2 \cdot r^{-6} \quad (\text{II.1}),$$

où les μ_i représentent les moments dipolaires des deux dipôles en interaction.

- *Les interactions de Debye*, résultant d'un effet de d'induction du type dipôle permanent / dipôle induit, avec

$$V(r) \approx K_D \cdot \alpha \cdot \mu^2 \cdot r^{-6} \quad (\text{II.2}),$$

où α représente la polarisabilité de la molécule et μ le moment dipolaire de la molécule.

- *Les interactions de London* liées aux effets de dispersion entre dipôle induit / dipôle induit avec

$$V(r) \approx K_L \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot r^{-6} \quad (\text{II.3}),$$

A très courte distance ($d < 1\text{nm}$), pointe - surface, la pointe entre dans la zone des orbitales électroniques des molécules du substrat à examiner. On peut alors penser que naissent majoritairement des effets répulsifs entre électrons de la pointe et électrons du substrat dans leurs états fondamentaux. En réalité, l'application du théorème de HELEMANN-FEYNMAN montre que la répulsion entre les noyaux des atomes de la pointe et les noyaux des atomes de l'échantillon constitue la contribution dominante de l'interaction pointe - échantillon. Le potentiel d'interaction demeure proportionnel à $1/r^6$. [45]

C'est la raison pour laquelle on distingue :

- ❖ *Le mode de fonctionnement " non contact "* dans la région des plus grandes distances où les interactions de Van der Waals dominant. Cependant, ces forces attractives sont tellement faibles qu'il est souvent difficile de contrôler ce mode, et par conséquent d'y travailler.
- ❖ *Le mode de fonctionnement "contact"* pour les très petites distances où les forces de répulsion dominant, et sont d'amplitude très supérieure aux forces de Van der Waals dans cette région de l'espace. C'est un mode très usité.

- ❖ *Le mode de fonctionnement "intermittent"* est probablement le plus utilisé pour effectuer une cartographie de surface. Il met à profit la flexibilité d'une poutre qui supporte à son extrémité la pointe de test. On entretient par un quartz la vibration de cette poutre autour de sa fréquence de résonance, et lorsqu'elle pénètre dans la zone des forces répulsives, l'amplitude de cette vibration est considérablement diminuée et la fréquence de résonance est déplacée. La rétroaction sur le quartz, qui asservit le déplacement de l'échantillon, pour maintenir maximale l'amplitude des vibrations de la poutre donne alors une image de la surface.

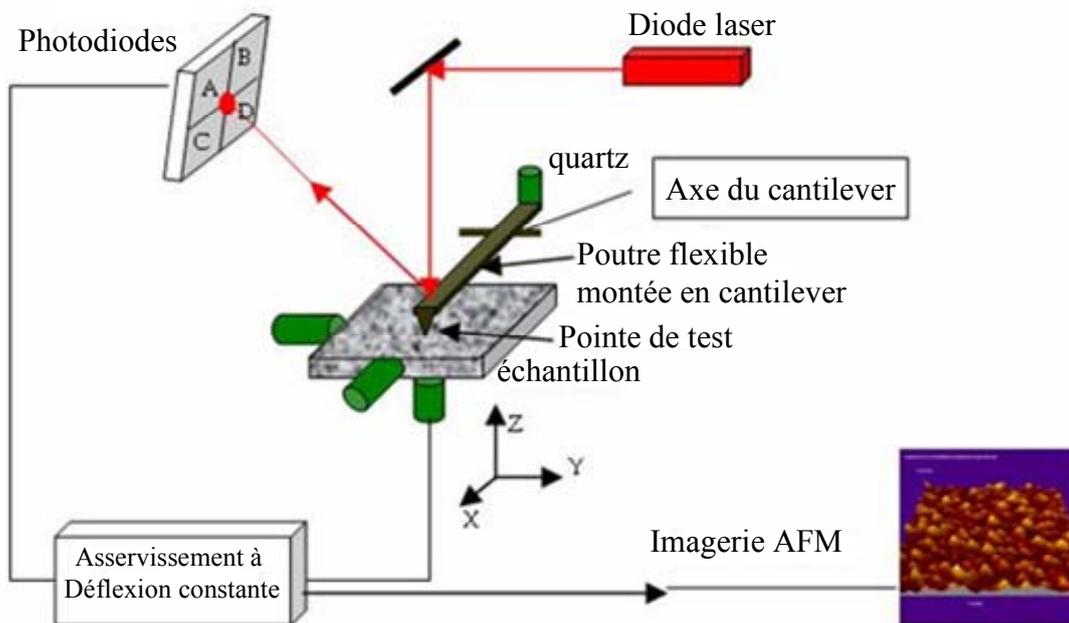


Figure II. 1 : schéma de principe d'un enregistrement d'état de surface par AFM.

Il existe plusieurs façons de mettre en œuvre ces interactions pour obtenir une image de la surface. Il est possible :

- de mesurer les variations de capacité entre la pointe de test et la surface, ou
- de mettre en œuvre la déviation d'un faisceau optique par l'extrémité de la poutre qui porte la pointe.

Cette dernière façon de procéder est la plus aisée, donc la plus courante, parce que qu'elle dépend moins de la nature du substrat que la méthode capacitive (Figure II.1). Une pointe dont le rayon de courbure est adapté au type de matériau à analyser est fixée à l'extrémité d'une poutre montée en cantilever. L'oscillation de la poutre est maintenue à la résonance par un quartz. C'est en général l'échantillon, dont la surface est à analyser, qui défile devant la pointe, suivant la direction x par exemple. Le mouvement de balayage de la surface s'effectue

en x et y, par deux quartzs. La surface de l'échantillon est approchée de l'extrémité de la pointe par le quartz qui assure le déplacement en z jusqu'à se trouver à la limite de l'entretien de la résonance de la poutre (quelques kHz, très supérieure à la fréquence de balayage en x et y). Dans cette position, une barrette à quatre photodiodes est centrée sur l'axe du faisceau laser réfléchi par la base de la pointe. Les quatre diodes A, B, C, D (figure II.1) reçoivent, en moyenne au cours des vibrations (une intégration est effectuée sur plusieurs périodes), le même flux lumineux et débitent quatre mêmes courants qui s'équilibrent. C'est la position de référence. Au gré de l'état de surface, lorsque le balayage en x s'opère, le rayon réfléchi par la poutre se décentre, et déséquilibre le réglage de l'offset des quatre courants des quatre photodiodes. Le système d'asservissement rééquilibre ces quatre courants en agissant sur le quartz de déplacement en z de l'échantillon pour maintenir la résonance. L'amplitude des signaux d'équilibrage est numérisée et code les couleurs des surfaces de niveau, fournissant ainsi l'image AFM.

I.2. Mesure d'épaisseur et visualisation par microscopie électronique à balayage.

L'épaisseur des dépôts est mesurée à l'aide d'un profilomètre DEKTAK II A [46,47]. L'échantillon se déplace sous un stilet à pointe diamantée dont les translations verticales traduisant le profil du dépôt sont transformées en signaux électriques à l'aide d'un amplificateur différentiel. Un convertisseur analogique / numérique permet de stocker les résultats obtenus sous forme numérique. Les informations enregistrées peuvent être visualisées sur un écran vidéo, traitées, puis, imprimées sur papier thermique. Cet appareil permet de mesurer des hauteurs de relief allant théoriquement de 0,5 nm à 65 μm avec une résolution verticale de 0,5 nm, pour une longueur de balayage de 50 μm à 30 mm.

La mesure de l'épaisseur des dépôts par cette méthode nécessite la réalisation d'une marche sur l'échantillon pendant la phase de dépôt. Celle-ci est réalisée au moyen d'un cache qui permet de protéger une partie du substrat. La mesure de l'épaisseur se fait donc en mesurant la hauteur de la marche obtenue après dépôt. Il est important de noter que cet appareil permet, en plus, la mesure de la rugosité de surface des films étudiés. Dans notre cas, l'échantillon est placé au dessous de la pointe qui balaye une longueur de 1 mm (pour nos mesures). L'enregistrement du mouvement mécanique de la pointe donne la différence de hauteur entre la partie vierge du substrat (CR39 ou verre) et la zone où il a été procédé à un dépôt (par exemple)d'ITO. La figure II.2 représente l'appareillage.

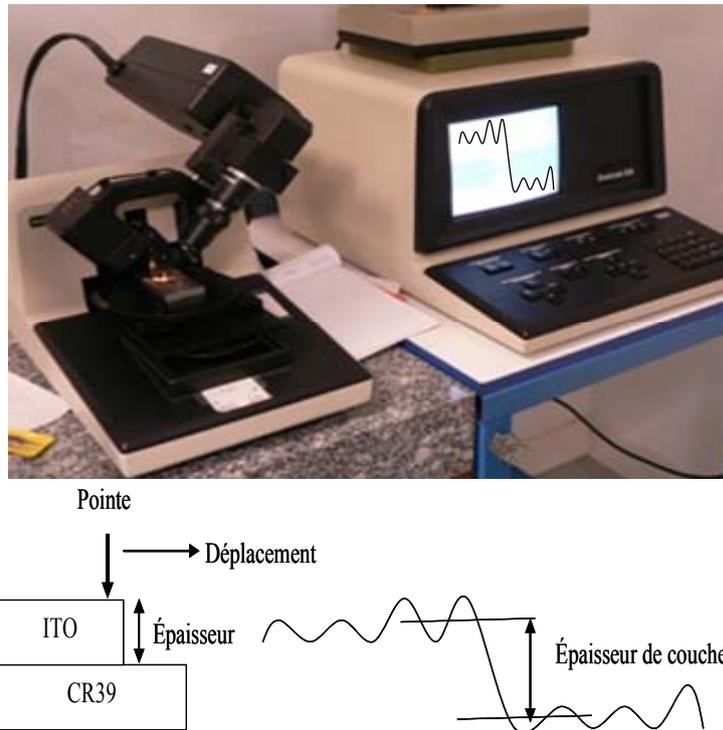


Figure II.2 : Photographie de l'instrument (DEKTAK II A) et schéma représentatif de la courbe d'enregistrement.

Caracteristiques-Performances :

- ❖ Charge maximale appliquée : 0,5 mN (50 mg).
- ❖ Rayon de la pointe du stylet : 12,5 μm .
- ❖ Course du stylet : 50 μm à 30 mm.
- ❖ Résolution : verticale 1 nm ; horizontale : 50 nm.
- ❖ Observation optique pendant l'essai (caméra vidéo $\times 90$).
- ❖ Possibilité d'imprimer les courbes et de les exporter au format texte sur un micro-ordinateur.

Applications typiques

- Mesure d'épaisseurs de couches minces.
- Mesure de courbures pour la détermination des contraintes résiduelles dans des couches minces sur substrat par la méthode de la flèche : Mesures de rugosité.

I.3. Diffraction par rayons X [48].

La diffraction par rayons X est utilisée pour caractériser la structure des matériaux et permet de détecter les arrangements atomiques.

L'intensité d'une onde électromagnétique diffractée par un arrangement cristallin dépend de la longueur d'onde et de l'angle d'incidence de l'onde électromagnétique avec les plans cristallins. Pour l'étude de la cristallinité des couches, l'appareil que nous avons utilisé est un MacScience M03XHF22 qui permet à partir d'un faisceau X monochromatique de tracer l'intensité de l'onde diffracté en fonction de l'angle d'incidence (figure II.3).

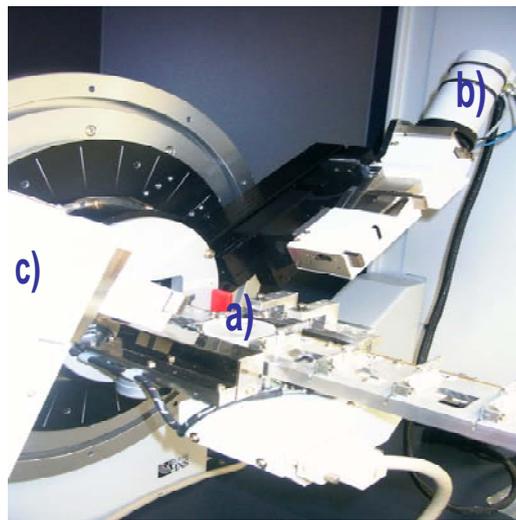


Figure II.3 : Photographie illustrant le dispositif de diffraction X utilisé dans notre travail. a)échantillon, b) axe de faisceau X, c) capteur du rayon.

L'analyse par diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation non destructive qui permet de déterminer, d'une part la nature et l'organisation des phases cristallines présentes au sein d'un matériau, d'autre part d'obtenir des informations sur sa microstructure. De manière générale, le principe de l'analyse est le suivant : l'échantillon à caractériser est irradié par un faisceau de rayons X. Si l'échantillon est cristallisé, il émet alors des ondes diffractées dont la distribution spatiale d'intensité renseigne sur la structure du matériau étudié.

II. METHODES DE CARACTERISATION ELECTRIQUE DES COUCHES MINCES.

II.1. Mesure de la conductivité par la méthode des quatre pointes [49].

La résistance électrique mesure l'opposition au passage d'un courant électrique, et permet de caractériser un matériau. La loi d'Ohm stipule qu'en statique la résistance électrique est donnée par le quotient du potentiel V appliqué aux bornes d'un matériau par le courant I qui circule, soit :

$$R = \frac{U}{I} \quad (\text{II.4})$$

La résistance électrique R dépend en fait de la géométrie du corps. Afin d'obtenir une information intrinsèque au matériau, il est préférable de la caractériser au moyen d'un paramètre indépendant de cette géométrie. Ce paramètre s'appelle la *résistivité* électrique ρ .

Elle est reliée à la résistance par la relation :

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (\text{II.5})$$

Lorsque le matériau se présente sous la forme d'un parallélépipède rectangle de longueur L et de section A . L'inverse de la résistivité est appelé la *conductivité* électrique :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (\text{II.6})$$

De toutes les propriétés physiques, la conductivité électrique est probablement celle qui varie le plus avec la nature du matériau, dans une gamme qui s'étend, à la température ambiante, d'environ 10^{-17} à 10^7 [S/cm]. Il est donc d'usage de répertorier les matériaux suivant trois catégories : les conducteurs, les semi conducteurs et les isolants. Les conducteurs sont essentiellement constitués des métaux pour lesquels la conductivité est de l'ordre de 10^4 à 10^7 [S/cm]. A l'autre extrémité de la gamme des conductivités se trouvent les isolants dont la conductivité est inférieure à 10^{-8} [S/cm]. Entre ces deux extrêmes on rencontre des matériaux intermédiaires tels que les semi conducteurs.

Dans tout matériau la conductivité électrique résulte du transport de charges électriques. Les charges positives sont accélérées dans le sens du champ électrique appliqué, et les charges négatives sont accélérées dans le sens inverse. Lorsque ces charges sont des

électrons, nous parlerons de conduction électronique ; ce qui représente le cas le plus courant des matériaux conducteurs.

La méthode utilisée pour mesurer la conductivité électrique sur des films minces est celle des quatre pointes en ligne de Valdès. On applique quatre pointes métalliques sur un substrat, elles sont souvent en ligne et régulièrement espacées (figure II.4). Nous mesurons la tension entre les deux pointes centrales suite au passage d'un courant injecté par les pointes externes. Dans le cas de pointes alignées et équidistantes, la conductivité σ (ou ρ la résistivité)

est donnée par la relation suivante : $\sigma = \frac{1}{\rho} = 0,22 \left(\frac{I}{V \times e} \right) \text{ S.cm}^{-1}$ (II.7)

où $0,22 = \ln 2/\pi$ (paramètre de technologie), e est l'épaisseur en centimètres de la couche conductrice, I l'intensité en ampères et V la tension en volts.

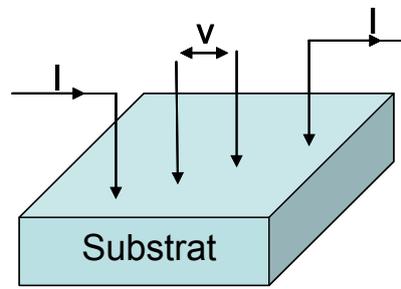


Figure II.4 : Configuration de la méthode quatre pointes.

On définit la résistance carrée d'une couche par la résistance d'un échantillon dont la longueur est égale à la largeur. Dans le cas d'une couche uniformément dopée, la résistance carrée R_{\square} d'une couche d'épaisseur e est reliée à la résistivité ρ par la relation :

$$R_{\square} = \frac{\rho}{e} \quad (\text{II.8})$$

L'épaisseur est mesurée à l'aide d'un profilomètre.

II.2. Mesure de la capacité électrique

Nous utiliserons pour mesurer la capacité électrique un appareil de type KEITHLEY 595 Quasistatic CV meter. Les contacts électriques seront pris par l'intermédiaire de pointes en tungstène sur des plots d'or obtenus par pulvérisation cathodique (figure II.5).

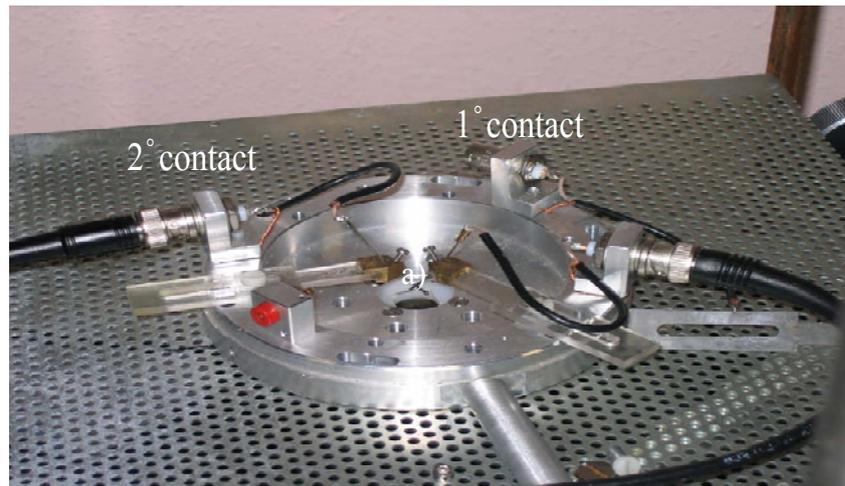


Figure II.5 : Configuration de mesure de la capacité. a) l'échantillon de mesure, b) les contacts qui sont reliés à l'appareil de mesure.

II.3. Description du banc expérimental de tracé des caractéristiques des transistors:

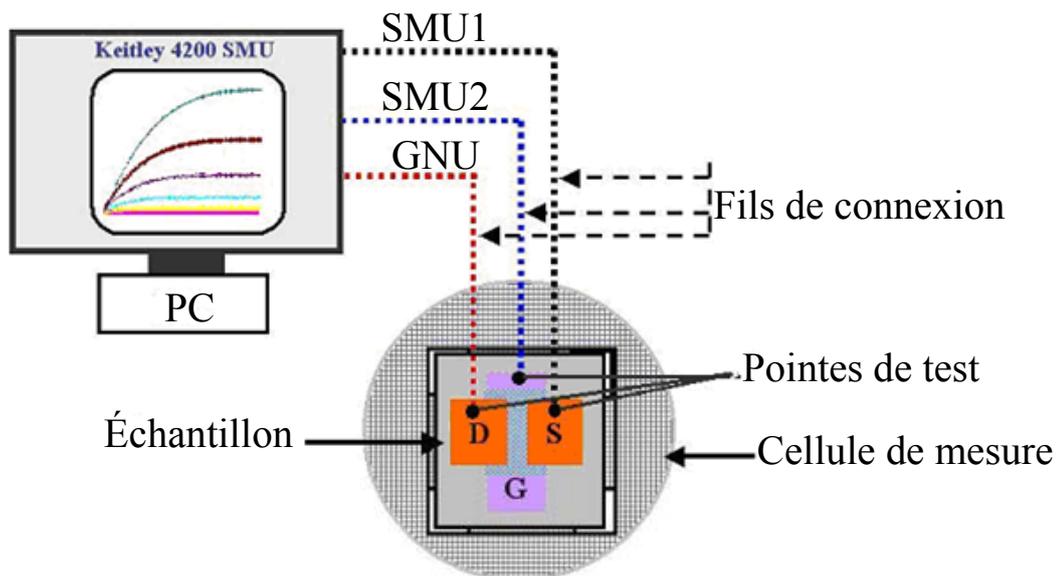


Figure II.6 : Banc de caractérisations électriques des transistors organiques en couches minces.

Un banc de mesure (figure II.6) est mis en œuvre pour les caractérisations électriques des transistors organiques en couches minces. Il est composé des éléments suivants :

- un appareil Keithley 4200 SMU piloté par un ordinateur pour contrôler et enregistrer les différentes caractéristiques optoélectroniques (en statique et en dynamique).

- une cellule de mesures dans laquelle est placé l'échantillon ; elle est reliée au Keithley par des câbles coaxiaux et des pointes de test. Un système trois fils est destiné à compenser les pertes résistives le long des fils et aux prises de contact.

II.4. Mesure de la transmission optique

La transmission optique T des différents constituants des couches minces et de leur empilement a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV – visible - proche IR (SAFAS 200 DES) à double faisceau couvrant la gamme de longueurs d'ondes 170 nm à 1010 nm avec une résolution de 1nm. Ainsi on a mesuré la transmission T en fonction de la longueur d'onde λ .

III. TECHNIQUES DE DEPOT DES COUCHES POUR OTFT.

Pour réaliser les OTFTs nous avons mis en œuvre les différentes techniques suivantes :

- La pulvérisation magnétron continue [50,46] pour les contacts Grille, Drain et Source.
- Une tournette (spin-cotting) [46] pour les polymères ou l'isolant de grille.
- L'évaporation sous vide [46] pour les petites molécules ou le semi conducteur.
- La sérigraphie dans certains cas pour réaliser certaines couches minces.

III.1. Généralités sur la pulvérisation magnétron [49].

La pulvérisation cathodique magnétron continue est largement utilisée industriellement pour déposer des couches minces conductrices par pulvérisation d'une cible. Elle présente l'avantage d'autoriser des dépôts de couches minces en grande surface, à basse température, à des vitesses de dépôt élevées et avec une bonne adhérence.

En raison du grand nombre de paramètres de dépôt (vitesse de dépôt, débit d'oxygène, température de substrat, recuit après dépôt, variation de la puissance plasma...) qui jouent des rôles plus ou moins interdépendants et influant fortement sur les propriétés électriques et optiques des couches, nous passerons en revue les effets de ces différents paramètres séparément, en nous appuyant sur des caractérisations électriques (mesure de la conductivité ou de la résistance carrée), optiques (spectre de transmission dans le domaine visible) et d'un point de vue morphologique : mesure de la rugosité par AFM.

III.1.1 Principe

Un grand nombre d'appareils de pulvérisation reprennent le schéma de base de la figure II.7. Ici est plus particulièrement expliqué le fonctionnement de la machine utilisée lors de notre travail.

Le matériau à déposer que l'on désignera sous le terme : cible (figure II.7) (ITO, Au, NiO, Cr, etc...) est introduit dans une enceinte sous vide. Il se présente sous la forme d'une plaque circulaire de quelques millimètres d'épaisseur et de dimensions sensiblement égales à celles de la pièce à recouvrir. Cette cible est fixée sur une électrode refroidie portée à un potentiel négatif de 3 à 5KV (la cathode). Cette électrode crée de plus un champ magnétique continu parallèle à la cible. Une deuxième électrode (l'anode) est placée à quelque centimètres sous la cible (6 cm). Dans notre cas l'anode sert de porte substrat, elle est maintenue à la masse. Il est possible de réguler sa température.

Après avoir assuré un vide secondaire de l'ordre de 10^{-4} Pa dans l'enceinte, sont introduits des gaz résiduels argons éventuellement additionnés d'oxygène selon les matériaux (NiO et ITO). Quand la pression dans l'enceinte est voisine de 0,4 Pa (3 mTorr) et que la différence de potentiel entre les électrodes est supérieure à quelques centaines de volts (400V) le champ électrique créé entre les deux électrodes provoque l'ionisation du gaz résiduel et l'établissement d'un plasma dans lequel les électrons sont attirés par l'anode et les ions par la cible (établissement d'un courant). L'ionisation est particulièrement intense dans la zone où règne le champ magnétique. Dans cette zone la trajectoire des électrons est cycloïdale augmentant ainsi considérablement la possibilité de collision avec les atomes d'argon, et en conséquence la quantité d'ions argon produits Ar^+ . Il en résulte une augmentation locale de la densité de courant ionique sur la cathode. De grands taux de pulvérisation peuvent être ainsi obtenus. Comme en général il n'est pas possible d'intervenir sur le champ magnétique, le taux de pulvérisation dépendra du courant électrique entre les deux électrodes et par conséquence de la tension appliquée. Par simplification dans la partie expérimentale on parlera de la puissance de pulvérisation c'est-à-dire directement de la puissance électrique fournie par le générateur dont dépendent directement le taux de pulvérisation et la vitesse de croissance de la couche déposée (figure II.7).

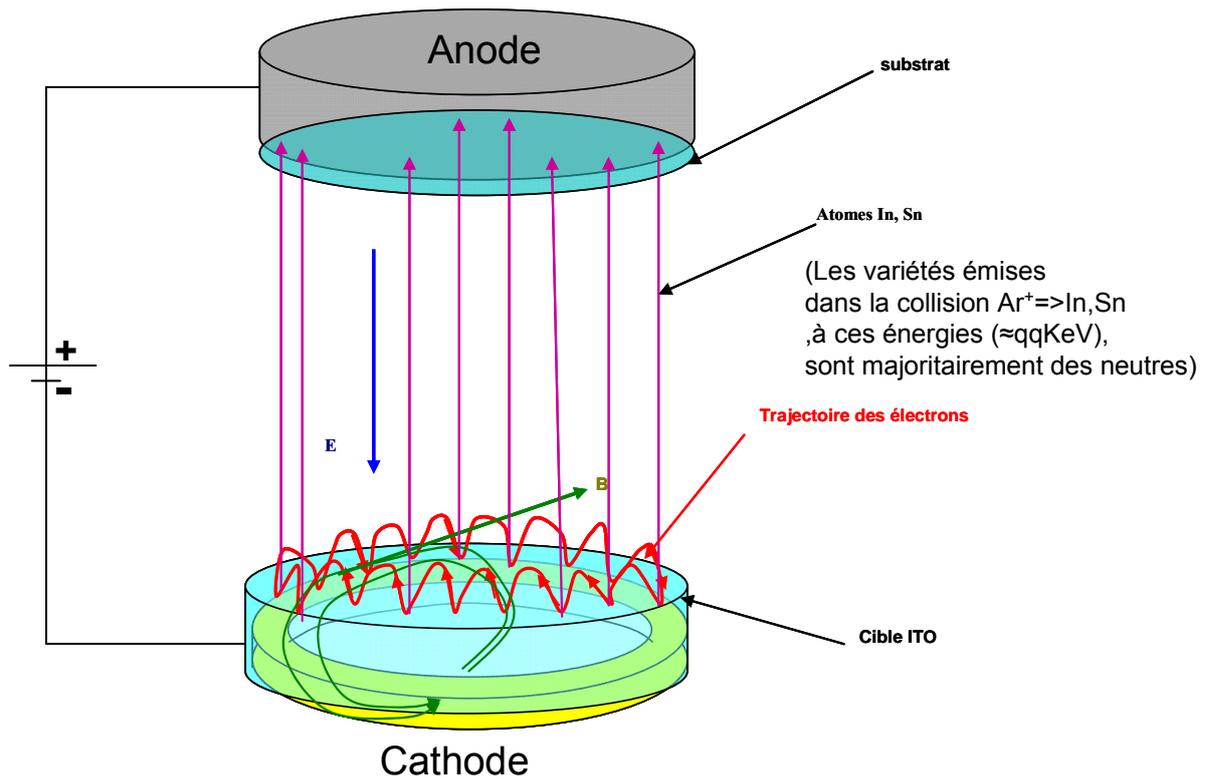


Figure II.7 : Configuration de la technologie Pulvérisation cathodique DC.

L'éjection d'atomes de la cible est un effet mécanique dû au choc des ions Ar^+ sur le matériau que l'on veut déposer. On communique aux atomes de la cible une énergie mécanique par cession de la quantité de mouvement de l'ion incident. Si l'énergie cédée est supérieure à l'énergie de liaison, les atomes de surface de la cible sont pulvérisés.

Le caractère mécanique du processus d'éjection fait qu'un matériau cible composé de plusieurs éléments se pulvérise aussi bien qu'un corps simple et que le rendement de pulvérisation de chaque atome est principalement fonction de la masse respective des atomes cible. Dans le cas de l'ITO par exemple, les masses des atomes d'indium (114 uma) et d'étain (118 uma) sont peut différentes, donc les rendements de pulvérisation seront pratiquement identiques pour les deux types d'atomes.

Dans la pratique, la cible s'échauffe du fait du bombardement ionique. On est obligé de la refroidir. L'énergie des particules pulvérisées (atomes neutres d'indium et d'étain) est en moyenne de 1 à 10 eV, ce qui correspond à des températures d'évaporation supérieures à 1000°C.

III.1.2 Mécanisme de croissance [46].

Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat perdent leurs composantes normales au substrat de leur vitesse et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Ces espèces ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat et peuvent se déplacer sur la surface de celui-ci. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle des "clusters" ou nuclei ou îlots.

Pour certaines conditions de dépôt ces nuclei entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière dite de nucléation est franchie.

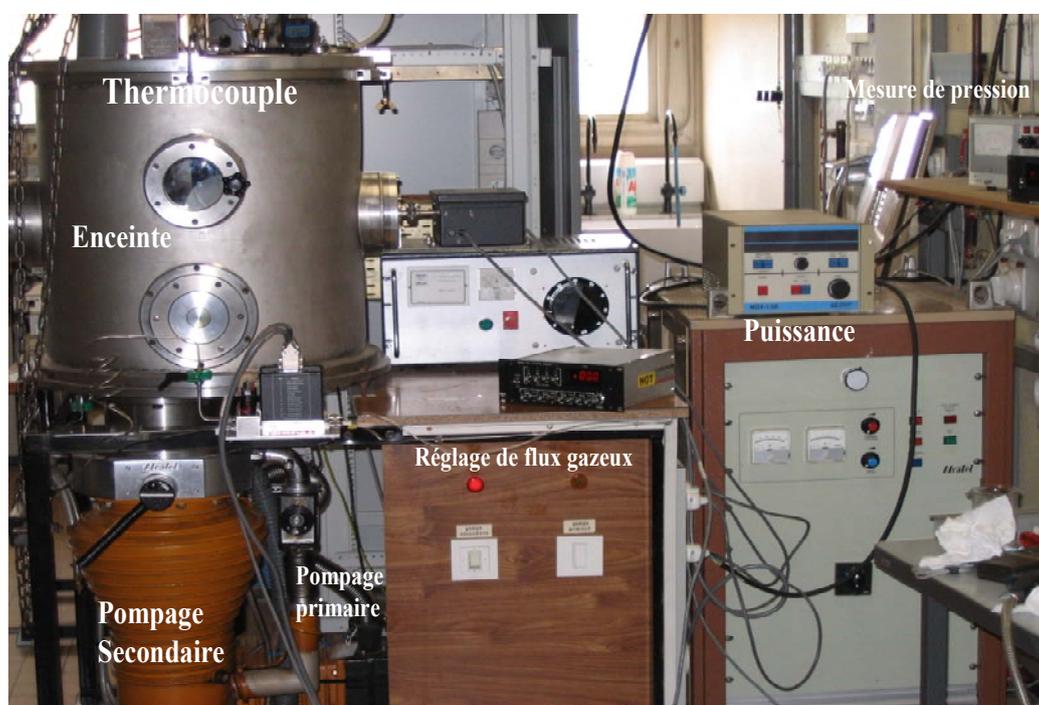


Figure II.8 : Photographie du dispositif de Pulvérisation cathodique magnétron continue mis en œuvre dans notre travail [50].

Les îlots croissent en taille mais aussi en nombre jusqu'à atteindre une densité maximale de nucléation. La taille moyenne de ces nuclei dépend d'un certain nombre de paramètres tels que l'énergie des espèces pulvérisées, le taux de pulvérisation, l'énergie d'activation, d'adsorption, de désorption, de la diffusion thermique, de la température, de la topographie et de la nature chimique des substrats.

Un îlot peut croître à la fois parallèlement au substrat par un phénomène de diffusion surfacique des espèces pulvérisées. Il peut également croître perpendiculairement au substrat.

En général la croissance latérale est beaucoup plus importante que la croissance perpendiculaire.

La dernière étape dans le procédé de fabrication du film est l'étape de coalescence dans laquelle les îlots commencent à se regrouper. Cette tendance à former des îlots plus grands par regroupement possède la terminologie d'agglomération est améliorée par la croissance de la mobilité de surface des espèces adsorbées. Cette amélioration est obtenue en augmentant la température du substrat.

Ces plus grands îlots croissent encore, en laissant des canaux et des trous sur le substrat. La structure du film dans cette étape change en passant d'un type d'îlots discontinus à un type de réseaux poreux. Finalement un film continu est formé par remplissage des canaux et des trous, mais en gardant une rugosité significative.

Avantages de la pulvérisation cathodique

- ❖ Technique assez simple à mettre en œuvre,
- ❖ Dépôts de tous types de matériaux,
- ❖ Bonne adhérence des dépôts,
- ❖ Bon pouvoir de recouvrement,
- ❖ Faible porosité de la couche,
- ❖ Homogénéité de la couche.

III.2. Le dépôt à la Tournette ou " spin coating [46,51]"

C'est une méthode de dépôt par centrifugation. Le matériau organique en solution est déposé sur le substrat à l'aide d'une pipette, le substrat étant fixé sur un plateau par un dispositif d'aspiration. La mise en rotation permet au matériau en solution de se répartir uniformément sur toute la surface du substrat grâce à la force centrifuge. La vitesse de rotation et l'accélération de la tournette sont les deux principaux paramètres qui permettent de faire varier l'épaisseur du film organique. Par la suite, l'étuvage de l'échantillon pendant une heure permet l'évaporation du solvant.

Cette méthode est essentiellement utilisée pour le dépôt de polymères. Ces derniers ne peuvent pas être déposés par évaporation car les liaisons chimiques pourraient être rompues, ce qui modifierait les propriétés du matériau.

Pour notre application, nous avons utilisé la tournette pour déposer l'isolant de grille. La figure II.9 présente le principe de fonctionnement d'une tournette.

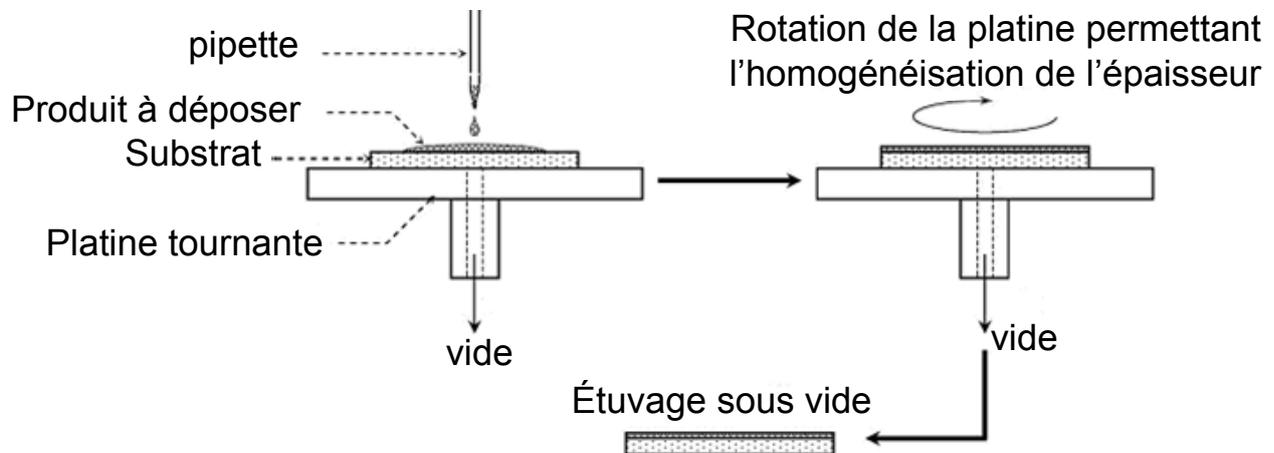


Figure II.9 : Schéma de principe d'un dispositif expérimental de dépôt à la tournette [52].

Avantages :

- Faible coût du matériel utilisé,
- Possibilité de dépôt de grande surface.

Inconvénients :

- Le matériau doit être soluble,
- Structures multicouches difficiles à réaliser (problème de solvant),
- Effets de bord (épaisseur plus importante sur les bords du substrat),
- Stockage (dégradation et altération).

III.3. L'évaporation sous vide [53].

Lorsque le type de matériau s'y prête, l'évaporation (figure II.10) est produite par effet Joule sous vide ($<10^{-6}$ mbar) ; le matériau à évaporer est alors placé dans une nacelle parcourue par un courant électrique provoquant ainsi son échauffement. Après sublimation, il va ensuite se condenser sur les parties plus froides du bâti et en particulier sur le substrat immédiatement placé en regard pour former un film homogène dont l'épaisseur est contrôlée avec une balance à quartz.

Cette méthode est mise en œuvre dans la réalisation de films à base de petites molécules (Pentacène dans notre cas).

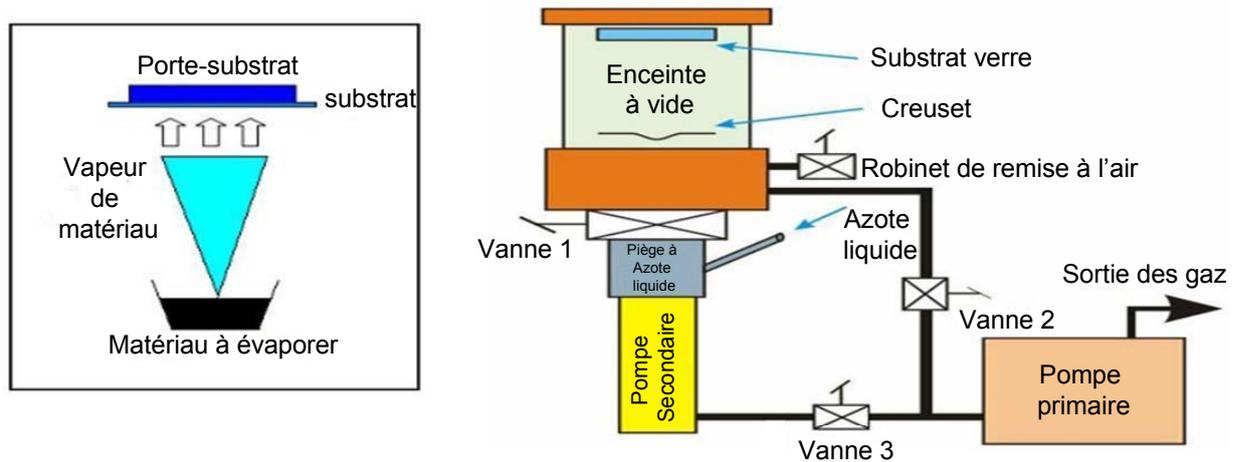


Figure II.10 : Schéma de principe d'un évaporateur sous vide.

L'ensemble du bâti est constitué d'une enceinte sous vide reliée à un groupe de pompage secondaire (pompe secondaire + pompe turbo moléculaire), d'une pompe primaire pour effectuer le vide sous la cloche lors d'une remise à l'air, d'une alimentation réglable en courant et en tension, d'un contrôleur d'épaisseur (quartz + boîtier).

Les paramètres importants pour l'évaporation sous vide sont :

- ❖ Le taux d'évaporation ou la vitesse de dépôt,
- ❖ l'énergie des molécules lorsqu'elles atteignent le substrat, c'est-à-dire soit la température du substrat soit la distance entre la source d'évaporation et le substrat, soit les deux,
- ❖ la pureté de la matière première,
- ❖ les propriétés de la surface du diélectrique.

Avantages :

- Balance à quartz : contrôle de l'épaisseur du film en croissance,
- Bonne qualité des interfaces : pas de pollution atmosphérique.

Inconvénients :

- Technique lourde et bâti coûteux,
- Effet du rayonnement (creuset) : dégradation chimique, recristallisation,
- Faible rendement du procédé,
- Surface de dépôt relativement réduite.

III.4. La sérigraphie [54].

Dans ce procédé remis à la mode pour les milieux organiques, mais en fait vieux de plus d'un siècle dans son principe (figure II.11 et II.12) et de type bas-coût, le matériau doit se présenter sous la forme d'une pâte plus ou moins visqueuse que l'on force à passer à travers un tamis au moyen d'une raclette. Ce tamis peut contenir des zones obstruées de façon à reporter sur le substrat le motif choisi. Les paramètres qui contrôlent la taille des motifs et leur épaisseur sont :

- La distance entre le tamis et le substrat,
- La vitesse de dépôt,
- Les caractéristiques du tamis,
- La géométrie des raclettes,
- La dureté des raclettes,
- Pression exercée par les raclettes sur le tamis,
- La vitesse de déplacement des raclettes,
- La viscosité du produit à déposer,
- La nature du substrat.

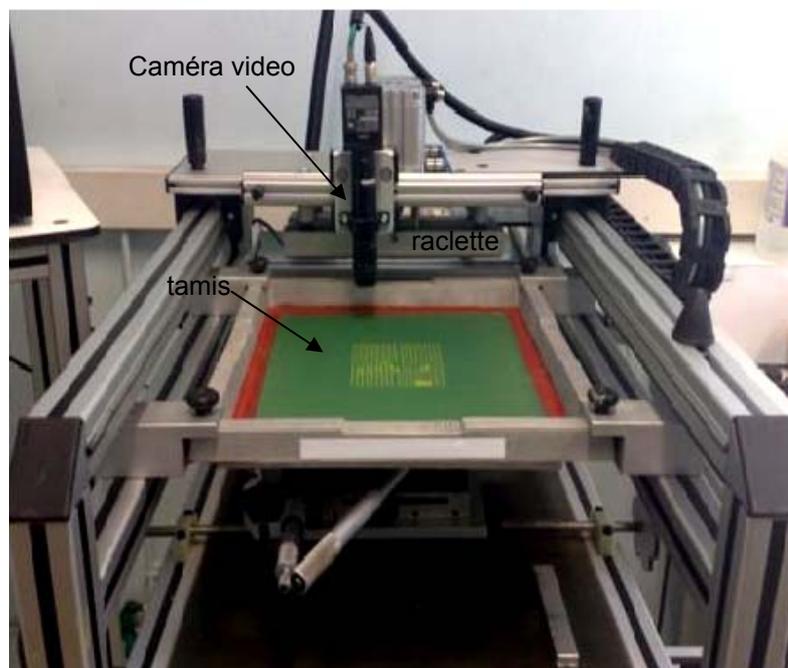


Figure II.11 : Photographie du dispositif de sérigraphie utilisé.

L'épaisseur des couches est contrôlée par la formulation de l'encre, et le choix de la taille des mailles du tamis. Dans notre cas, le pas des fils du tamis est de l'ordre de $12\mu\text{m}$, soit une densité de fils de 400 cm^{-1} .

Par pression et déplacement de la raclette, l'encre est injectée à travers les mailles du tamis et déposée directement sur le substrat à imprimer.

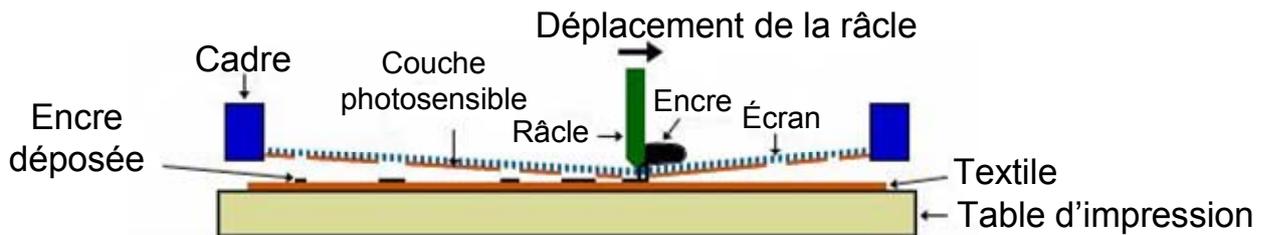


Figure II.12 : Principe du dépôt par sérigraphie.

Pourquoi avons nous choisi la technique de sérigraphie ?

- Elle autorise des conditions de fabrication bas coût, sans salle blanche, et en grandes surfaces,
- Elle présente certaines facilités de mise en œuvre,
- Elle travaille dans des conditions de basses températures, évitant de dégrader les matériaux organiques et les substrats,
- Elle est compatible avec l'élaboration de dispositifs souples.

IV. LES MATERIAUX UTILISES.

IV.1. Les substrats.

Les composants que nous serons amenés à fabriquer seront réalisés sur un substrat transparent utilisé généralement en optique ophtalmique : le CR39, le PET (poly Ethylène Téréphtalate), le PPC (Poly Phényle Carbonate). Comme référence nous avons également utilisé le verre.

IV.1.1 Caractéristiques du CR39

Pour des applications ophtalmiques et électroniques, nous avons évalué la transparence et la rugosité de disques de CR39 de 2 pouces de diamètre et d'épaisseur 1,5 mm fournis par la société Essilor Int., dont l'indice optique de réfraction est de 1,501.

Comme le montre le spectre de la figure II.13, obtenu par spectrométrie UV visible, le CR39 est opaque dans le domaine de l'Ultra Violet accessible par le spectrophotomètre (170-370nm) et présente une transmission parfaitement constante de 92% dans le domaine du visible (400-800nm) et du très proche infrarouge (800-1000nm).

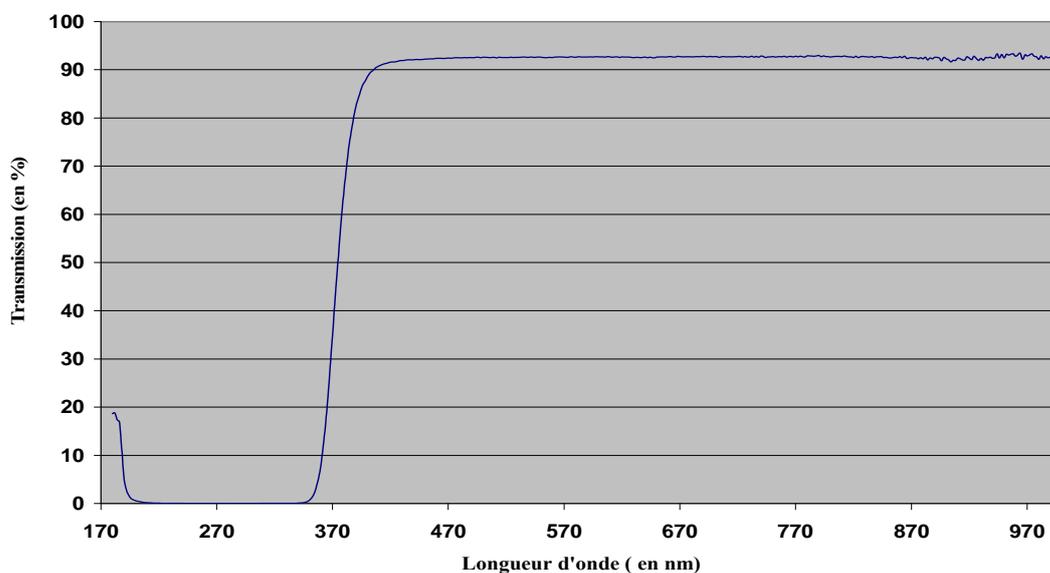


Figure II.13 : spectre UV-visible du CR39 faisant apparaître une transmission de 92% dans la zone du visible.

La rugosité du substrat de départ peut avoir une influence sur les caractéristiques électriques des composants électroniques qu'il faudra déposer en surface (problème de claquage dans les isolants et de mobilité dans les couches semi conductrices) [55]. Dans ce but, des relevés de rugosité ont été effectués par microscopie à force atomique. L'image de la figure II.14 obtenue par AFM montre une rugosité moyenne de 2,2nm. Pour les d'autres substrats la transmission et la rugosité auront sensiblement les mêmes valeurs.

Afin d'éviter des pollutions aux futures interfaces, les disques de CR39, PET, PPC et le verre sont nettoyés avant utilisation selon le protocole suivant :

- prélavage eau savonneuse,
- lavage à l'éthanol en bain ultra son pendant au moins 10min,

- rinçage à l'eau distillée,
- séchage sous flux d'azote.

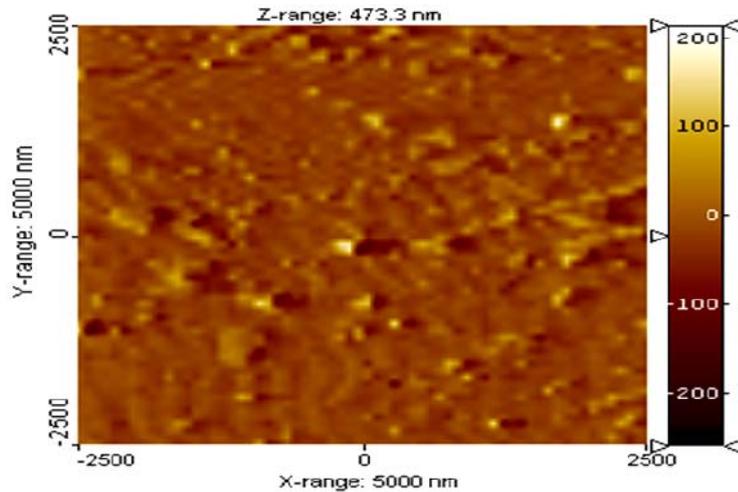


Figure II.14 : Image AFM 3D de la surface de substrat CR39 avec une rugosité moyenne de 2.2nm (mode tapping).

IV.2. Les isolants de grille.

IV.2.1 Le poly (méthacrylate de méthyle) PMMA.

En ce qui concerne les polymères les plus utilisés comme diélectriques de grille, dans la littérature on dispose du polyvinylphénol (PVP) [56], du polyméthylméthacrylate (PMMA) [57], du benzocyclobutène (BCB) [58] et du polyvinylalcool (PVA) [59].

La plupart des isolants organiques sont transparents. Nous avons cependant testé seulement deux isolants couramment utilisés dans la fabrication des transistors organiques : le PVP (poly-(4-vinylphenol)) [60] et le PMMA [61]. Tous les deux sont étendus à la tournette.

Le poly (méthacrylate de méthyle) (souvent abrégé en PMMA, de l'anglais **P**oly**M**ethyl **M**eth**A**crylate) est un thermoplastique transparent dont le monomère est le méthacrylate de méthyle. Ce polymère est plus connu sous ses noms commerciaux de Plexiglas, Altuglas. Sa température de transition vitreuse T_g peut varier de 95°C à 135°C suivant les conditions de synthèse.

Le PMMA a une résistivité élevée ($>2 \cdot 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$), une faible constante diélectrique relative ($\epsilon = 2,6$ à 1MHz, $\epsilon = 3,9$ à 60 Hz) et une rugosité de l'ordre de 0,4nm. En outre, sa bonne stabilité mécanique, sa température de transition vitreuse relativement élevée et sa

bonne transparence dans le visible font que ce polymère peut être utilisé dans des dispositifs flexibles transparents (transmission optique supérieure à celle du verre). Son indice optique varie entre 1,49 et 1,51.

Le PMMA est fabriqué en général par polymérisation radicalaire à partir du monomère méthacrylate de méthyle (figure II.15).

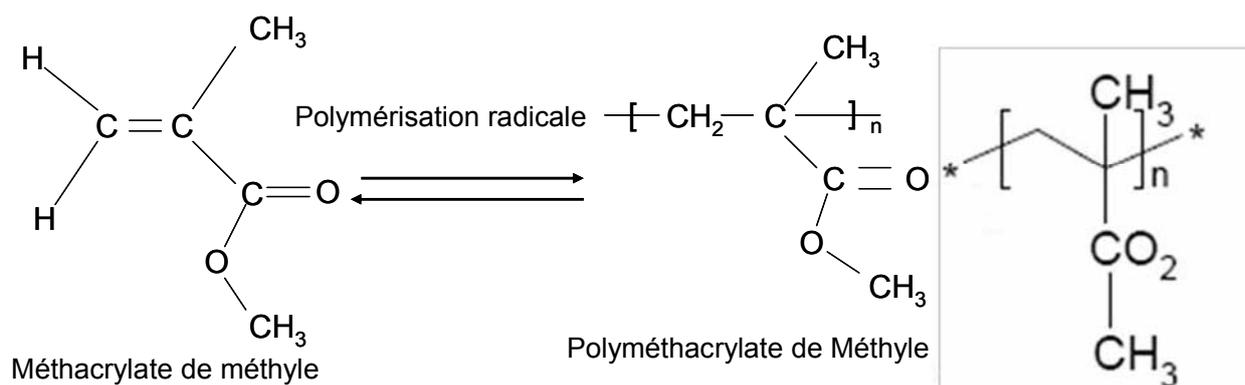


Figure II.15 : formation du PMMA par polymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle

Nous avons mis en oeuvre un PMMA de poids moléculaire (950 kDa) dédié initialement à la lithographie X ou électronique, avec une température de transition vitreuse de 130°C. Il nous est fourni par la société MicroChem sous la dénomination commerciale 950 PMMA C7 en solution dans le chlorobenzène sous une concentration de 7%.

IV.2.2 Le poly (4-vinyl phénol) PVP.

Le poly (4-vinyl phénol) (PVP) que nous avons utilisé (figure II.16), est commercialisé par la société Polysciences Inc. Son poids moléculaire est compris entre 1500 et 7000 Da.

Le PVP est un polymère également transparent en couche mince dont la température de décomposition est voisine de 330°C.

Il est soluble dans le THF (Tétra Hydro Furane), le dioxane et les alcools légers (méthanol, isopropanol, éthanol...). Dans notre cas, nous avons utilisé l'isopropanol. Sa formule chimique est :

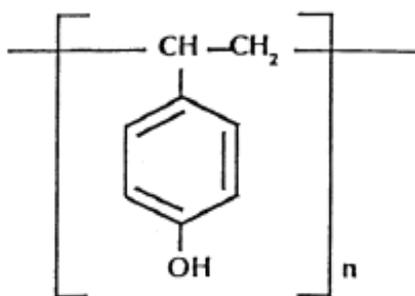


Figure II.16 : formule semi-developpée du PVP.

IV.3. Les contacts de grille, Drain et Source.

IV.3.1 L'Oxyde d'indium et d'étain (ITO). Définition et caractéristiques générales de l'ITO

L'ITO (Oxyde d'indium et d'étain) est un oxyde transparent conducteur, communément utilisé sur des substrats isolants, notamment non organiques tels que le quartz et le verre pour réaliser des électrodes transparentes. Les applications principales se trouvent dans le domaine de l'optoélectronique pour la fabrication des écrans, des diodes électroluminescentes, des cellules solaires. En effet ces couches d'ITO électriquement conductrices et optiquement transparentes en font un matériau de choix pour la réalisation d'électrodes transparentes dans les dispositifs optiques émissifs pompés électriquement [62] ou convertisseurs d'énergie (lumineuse - électrique) nécessitant au moins une électrode transparente.

Contrairement à ce que laisse penser son nom, l'ITO n'est pas une solution solide d'oxyde d'indium et d'étain, c'est en fait un oxyde non stoechiométrique dont la formule est $\text{InO}_x \cdot \text{SnO}_3$; il s'agit donc d'un oxyde d'indium mélangé avec de l'oxyde d'étain.

La cible d'ITO que nous avons utilisée a été fabriquée par CERAC Inc. Elle est composée de poudres compressées d'oxyde d'indium et d'oxyde d'étain dans les proportions massiques 90% In_2O_3 et 10% SnO_2 .

IV.3.2 Propriétés électriques.

L'ITO est un conducteur fortement dégénéré qui a une conductivité de l'ordre de 10^4 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [63]. Cette dernière est liée à une forte concentration de porteurs car le niveau de

Fermi est situé au dessus du pied de la bande de conduction [64]. La dégénérescence est causée à la fois par des lacunes d'oxygène et par le dopage en étain [65]. Sn^{4+} remplace In^{3+} et se comporte comme un donneur de type n. La conductivité est donc essentiellement assurée par les atomes d'étain et surtout les lacunes d'oxygène [66,67].

Le travail de sortie de l'ITO varie généralement entre 4,7 et 5,2 eV [68] selon le mode de dépôt mais également selon le traitement de surface.

La concentration en porteurs oscille, en général, entre 10^{20} et 10^{21} cm^{-3} et la mobilité de Hall est comprise entre 2 et $50 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [69].

IV.3.3 Propriétés optiques.

L'ITO est un semi-conducteur à large gap (3,5 - 4,3 eV) [70] et présente une forte transmission dans le spectre visible et infra rouge. En fait, la transmission est importante dans la gamme $0,4 < \lambda < 0,8 \text{ } \mu\text{m}$. La forte décroissance pour $\lambda < 0,4 \text{ } \mu\text{m}$ est liée à l'absorption des transitions électroniques à travers le gap du semi-conducteur [71] ($3,5 \text{ eV} \rightarrow 354 \text{ nm}$).

IV.3.4 Caractéristiques en fonction de l'épaisseur.

Certains auteurs indiquent une modification des caractéristiques de l'ITO en fonction de l'épaisseur déposée [72]. Typiquement, la résistivité et la transmission diminuent lorsque l'épaisseur augmente. Par contre le comportement est inversé pour la mobilité et la concentration en porteurs. On note également une évolution croissante de la taille des grains (3.83 et 7.52 nm pour des épaisseurs respectives de 260 et 340nm) avec l'épaisseur [73].

IV.3.5 Recuit de l'ITO.

La morphologie des couches déposées est directement reliée à la température de dépôt. Une loi d'échelle concernant tous les matériaux fait intervenir le rapport T_d / T_m où T_d est la température de dépôt et T_m la température de fusion [74]. Si ce rapport est trop faible la couche déposée sera totalement amorphe. En augmentant ce rapport, la couche deviendra poly-cristalline et parallèlement la taille des grains augmentera. Une autre méthode pour cristalliser les couches est de recuire après dépôt.

D'après la référence [75], l'ITO amorphe peut cristalliser dès que la température de recuit excède 150°C ($T/T_m > 0,19$); cette température serait liée au point de fusion de l'indium (157°C).

IV.3.6 Rugosité du substrat

Des irrégularités de surface telles que des inclusions ou des particules étrangères qui tombent sur le substrat peuvent causer des nucléations préférentielles et par suite des croissances incontrôlées, entraînant l'apparition sur la surface de la couche de structures aberrantes. En règle générale, si l'on veut obtenir une couche de bonne qualité, il faut toujours essayer de préparer un substrat bien poli, propre et homogène.

IV.3.7 Dépôt sur polymère (ou sur substrat souple).

Le dépôt d'ITO a été essentiellement mis au point sur verre. Actuellement plusieurs équipes travaillent sur le dépôt sur polymères de type polycarbonate ou polyéthylène terephthalate (PET). Le but principal de ces études est de veiller à ne pas dégrader le polymère de façon à ce qu'il reste flexible et transparent [62].

Le fait de déposer sur un substrat polymère modifie les caractéristiques de l'ITO par rapport à ce qui est attendu sur un substrat verre. Tout d'abord la rugosité est plus importante, la mobilité, la densité des porteurs et la conductivité sont dégradées principalement à cause du dégazage du substrat organique et surtout du fait qu'il n'est pas possible de procéder à un recuit. Toute la difficulté réside dans le fait que toute température trop élevée de ce recuit est susceptible de dégrader le substrat organique.

IV.3.8 Les différentes techniques de dépôts d'ITO.

Plusieurs techniques permettent d'obtenir des couches minces d'ITO :

- ❖ Evaporation au canon à électrons,
- ❖ Spray pyrolyse,
- ❖ Dépôt chimique en phase vapeur (CVD),
- ❖ Ion Plating,
- ❖ Ablation laser,
- ❖ Pulvérisation cathodique magnétron RF ou DC,
- ❖ IBS (Ion Beam Sputtering) [63].

IV.3.9 L'or, l'Argent et l'oxyde de nickel.

L'or est un métal inoxydable, ses atomes sont organisés selon une structure dite cubique à face centrée. Nous rappelons que le travail de sortie de l'or est d'environ 5,1 eV (il varie beaucoup avec la technique de dépôt mise en œuvre) [76]. Il est donc très convenable à l'injection des trous vers la bande HOMO du pentacène (cf. chap.I, tableau I.1). Pour des raisons pratiques, il faut savoir que son point de fusion se situe à 1064°C. Deux méthodes de dépôt sont possibles :

- l'évaporation thermique.
- la pulvérisation magnétron continue.

L'or déposé par ces techniques, est souvent utilisé pour obtenir des électrodes en microélectronique. Sa conductivité est de $0,5 \cdot 10^8 \text{ S.cm}^{-1}$. Son aptitude à diffuser relativement facilement permet la réalisation de bons contacts avec la plupart des métaux et des polymères.

Pour la technique de sérigraphie nous avons utilisé le métal ayant une résistivité plus faible, l'argent. L'argent peut en effet se présenter sous forme d'une résine chargée, commercialisée par la société DUPONT sous la référence : 9145 conductor ; l'objectif est de choisir un matériau alliant une conductivité satisfaisante et déposable par sérigraphie. Cette résine chargée est constituée de dinitrate de cellulose dilué dans un solvant (acétone, acétate d'éthyle) contenant une suspension de poudre d'argent. Une fois les solvants évaporés, la conductivité obtenue est de $0,6 \cdot 10^8 \text{ S.cm}^{-1}$. Le travail de sortie de l'argent est de 4,3 eV.

De façon évidente, l'inconvénient majeur des deux métaux est leur manque de transparence. Il est bien connu que même en couches très minces, l'or absorbe significativement dans le rouge et se présente par conséquent sous une couleur bleu-vert. Les transistors, avec des contacts à base d'or, seront ici présentés uniquement à titre de comparaison, du point de vue des caractéristiques électriques [77].

La technique retenue, pour la croissance des couches d'or, est la pulvérisation magnétron. La technique d'évaporation thermique induit en effet une trop forte diffusion thermique des atomes d'or dans les substrats organiques. Ce phénomène bien connu dans les matériaux organiques [78] peut être limité en refroidissant le porte substrat ; nous avons préféré utiliser la pulvérisation magnétron avec une puissance plasma la plus faible possible (20W).

Le nickel est un métal blanc argenté ductile . Son oxyde est semiconducteur ou isolant suivant les matériaux avec lesquels il est en contact et son état plus ou moins cristallin. Nous

l'avons utilisé comme barrière d'arrêt à la diffusion, notamment des atomes d'or dans les couches polymères, essentiellement le diélectrique de la structure MIS des OTFTs.

CHAPITRE III

**ELABORATION DES DEPOTS : ETUDE
EXPERIMENTALE**

CHAPITRE III**ELABORATION DES DEPOTS : ETUDE
EXPERIMENTALE****PARTIE 1 :
OPTIMISATION DES PROPRIETES DES COUCHES
D'ITO DEPOSEES PAR PULVERISATION MAGNETRON.**

Pour obtenir une connectique électrique transparente, compatible avec des verres ophtalmiques ou des supports transparents, nous avons décidé d'utiliser l'oxyde d'indium et d'étain nommé ITO : pour Indium Tin Oxide en anglais. Cet oxyde, inorganique, sera déposé principalement sur un support plastique dérivé du poly carbonate le CR39.

De nombreuses techniques sont utilisées pour déposer des couches d'ITO : par spray [79] pyrolyse, dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [80], ablation laser (PLD) [81], évaporation réactive [82], pulvérisation cathodique [83], sol-gel [84], IBS [63], etc. En ce qui nous concerne, nous avons choisi la technologie de pulvérisation magnétron continue disponible au laboratoire. Cette technologie permet d'ajuster le niveau de conduction et de transparence des couches d'ITO. Elle semble compatible avec les différents matériaux organiques entrant dans les procédés de fabrication des composants optoélectroniques organiques, car le dépôt peut se faire à température ambiante.

Dans cette première partie, nous présentons les caractérisations électrique, optique, morphologique et structurale de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs d'ITO, obtenues par pulvérisation magnétron.

I. LA PULVERISATION MAGNETRON DE L'ITO

Pour le dépôt de l'ITO la configuration retenue est celle de la figure III.1. Le matériau à pulvériser ou matériau cible est un disque de 5cm de diamètre composé de 90% d'indium et de 10% d'étain. Cette cible est fixée sur une électrode refroidie (la cathode) par une circulation d'eau. A 6cm est placée l'anode sur laquelle sont fixés les échantillons à recouvrir d'ITO.

Comme déjà précisé au chapitre II le dépôt est obtenu sous un vide secondaire de l'ordre de 0,4 Pa en présence de gaz résiduels. Ici les gaz utilisés sont l'argon en tant que gaz inerte et l'oxygène. L'entrée des gaz dans l'enceinte est contrôlée par un débitmètre quatre voies MKS 247C qui permet d'ajuster le pourcentage en gaz oxydant dans l'enceinte. Les autres paramètres sur lesquels nous avons possibilité d'intervenir sur ce banc de dépôt sont la puissance électrique, délivrée par l'alimentation du plasma (de 0 à 500W), et la température de l'anode qui possède un système rudimentaire de chauffage à thermocoax.

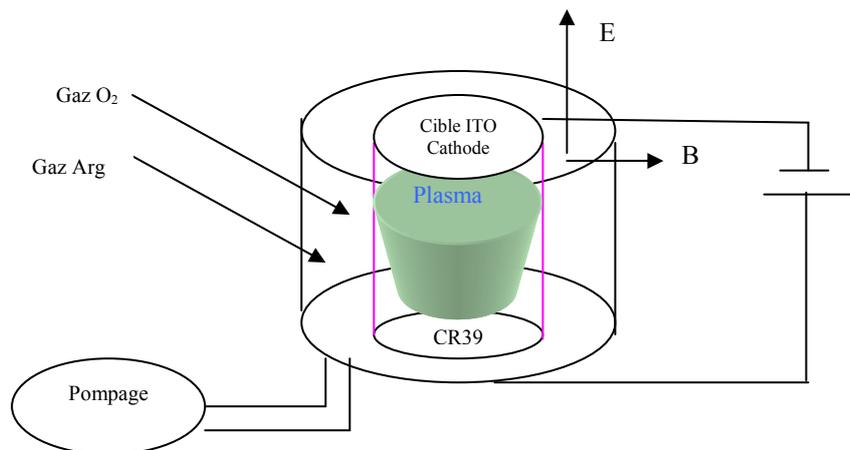


Figure III.1 : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique.

II. TRAVAUX PRELIMINAIRES ET PREPARATION DES ECHANTILLONS.

A titre de comparaison nous avons effectué des dépôts d'ITO, en parallèle, à la fois sur des échantillons de verre et de CR39 de surface 1cm².

Tout d'abord les échantillons sont nettoyés dans des bains ultrasoniques d'éthanol puis d'isopropanol pendant quelques minutes. Ils sont ensuite rincés à l'eau distillée et séchés à l'azote. Après contrôle visuel, les échantillons (verre et CR39) sont placés dans l'enceinte face à la cible d'ITO. Le refroidissement de la cible est assuré par une circulation d'eau.

Après le pompage primaire (pour atteindre une pression de 3.10^{-3} Torr) et le pompage secondaire (une pompe à diffusion permet d'obtenir un vide de l'ordre de 1.10^{-6} Torr) nous avons commencé les dépôts.

L'expérience nous a conduit à fixer dès le départ deux paramètres : dans toutes les manipulations qui vont suivre, le débit en argon à l'entrée de l'enceinte à vide est fixé à $8 \text{ cm}^3/\text{min}$ pour maintenir une pression de 3mTorr dans l'enceinte favorable à l'établissement d'un plasma.

II.1. Nettoyage de la cible et contrôle de la température.

Avant de procéder au premier dépôt, la cible d'ITO est nettoyée par pulvérisation (la machine est mise en fonctionnement sans échantillon sur l'anode. La cible est ainsi débarrassée des impuretés qu'a pu accumuler la surface pendant le transport, lors de son installation et pendant le temps d'ouverture de l'enceinte.

Les paramètres de nettoyage de la cible sont les suivants :

- Plasma argon,
- Puissance 150W,
- temps =10mn,
- Pression = 3mtorr.

Pendant cette opération l'anode est refroidie par une circulation d'eau et sa température est mesurée par un thermocouple. Nous avons ainsi pu contrôler sa température pendant les dix minutes du nettoyage (figure III.1).

Ainsi que le montre la figure III.1, malgré le refroidissement (circulation d'eau) et pour cette puissance de pulvérisation, la température de l'anode (porte substrat) augmente sensiblement linéairement avec le temps d'environ 7°C par minute. Cette augmentation est un paramètre qu'il faudra contrôler lors des dépôts sur substrat polymère.

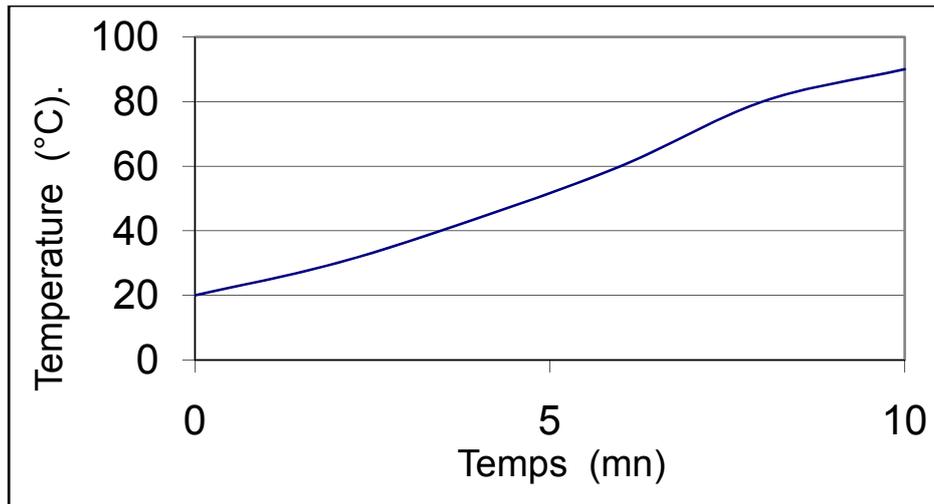


Figure III.1 : Evolution de la température du porte substrat (anode) en fonction du temps de dépôt pour une puissance de 150W.

II.2. Contrôle de l'épaisseur déposée suivant la puissance.

A partir des études bibliographiques [85, 86, 87, 88, 89, 90, 91] portant sur les épaisseurs optimales d'ITO déposées sur des substrats inorganiques (compromis conductivité électrique, transparence) nous nous sommes fixés comme objectif de déposer des couches de 300 nm d'épaisseur et ce, quelque soit les conditions de dépôt. Le but est de pouvoir effectuer des comparaisons avec les propriétés topologique, électrique et optique de films de même épaisseur mais déposés dans des conditions différentes. Pour déterminer une première vitesse de croissance, nous avons placé sur l'ensemble du contour et au centre de l'anode circulaire, cinq échantillons de CR39, partiellement masqués par un cache métallique, comme l'indique la figure III.2. L'anode présente une surface de seulement 75 cm² et nous espérons ainsi contrôler l'homogénéité du dépôt sur toute la surface.

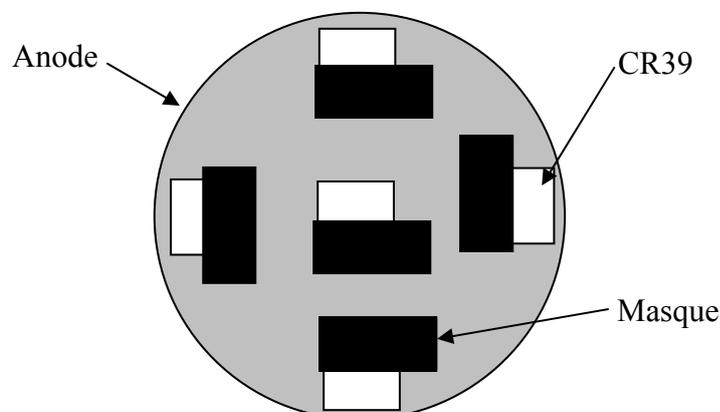


Figure III.2 : Echantillons de CR39 partiellement masqués et placés sur le porte substrat.

Un dépôt d'ITO est réalisé en présence d'argon et d'oxygène à la puissance $P=100$ W et un flux en oxygène de $0,8 \text{ cm}^3/\text{min}$. Ce réglage permet d'avoir un pourcentage en volume d'oxygène 10 fois inférieur à celui en argon.

Nous avons laissé croître la couche d'ITO pendant 20 mn. Pendant ce temps nous avons contrôlé la température du porte substrat. Puis nous avons mesuré l'épaisseur des couches déposées sur chaque échantillon ainsi que la conductivité et la transparence.

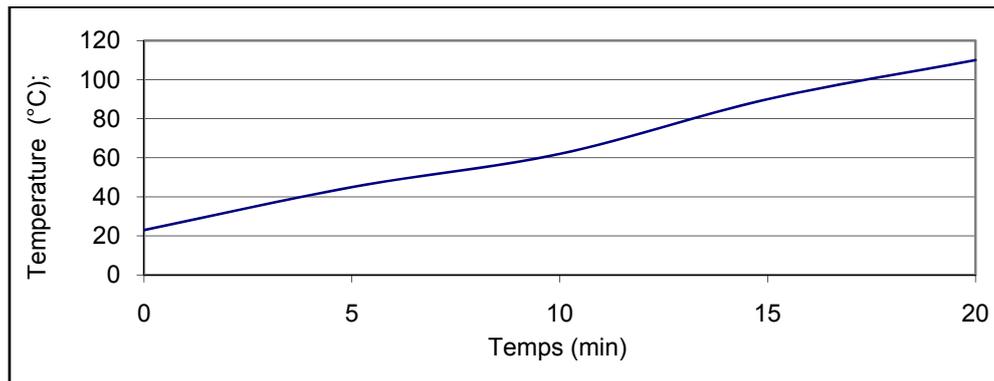


Figure III.3 : Evolution de la température de l'anode en fonction du temps, pour une puissance électrique de 100W.

Comme précédemment la température de l'anode augmente à peu près linéairement avec le temps selon un gradient de $4,5 \text{ °C}$ par minute d'après la figure III.3. La température des échantillons en fin de manipulation dans ce cas risque d'avoisiner la température de dégradation du CR39 ; le CR39 n'est pas un bon conducteur thermique et risque d'accumuler la chaleur.

Les mesures par profilomètre font apparaître des épaisseurs de $1,1\mu\text{m}$ pour les échantillons placés sur la périphérie de l'anode et de $1,2\mu\text{m}$ pour celui placé au centre. Les faibles différences entre les mesures permettent de considérer que le dépôt est quasiment uniforme sur toute la surface de l'anode et que la vitesse moyenne de dépôt est de 55 nm/mn pour une puissance de 100W. Une couche de 300nm serait donc obtenue pour une durée de 5mn 30s.

Les mesures de conductivité et de transparence effectuées à titre de curiosité sur des couches dont l'épaisseur ne sera plus utilisée indiquent respectivement 275 S/cm et 77% de transmission en moyenne sur le domaine du visible (400-800nm). La transparence est correcte mais la conductivité est relativement faible.

En respectant le principe qui veut que le produit de la puissance électrique par le temps de dépôt soit constant pour une épaisseur donnée, les durées de dépôt ont été calculées puis, comme nous le verrons, expérimentalement vérifiées. Ainsi pour obtenir des couches d'ITO de 300nm il suffit de prendre les valeurs du tableau III.1.

Puissance en W	Durée de dépôt
20	27mn 30s
30	18mn 30s
40	14mn 15s
50	11mn
75	7mn 20s
100	5mn 30s
125	4mn 20s

Tableau III.1 : variation de la durée de dépôt en fonction de la puissance plasma pour obtenir des couches de 300 nm d'épaisseur.

L'alimentation électrique du bâti permet de faire varier la puissance électrique entre 0 et 1500 W. Nous avons expérimentalement constaté que des couches d'ITO ont pu être obtenues seulement dans la gamme 20-125 W, d'où les valeurs recensées sur le tableau.

Pour les puissances inférieures à 20 W il est difficile de maintenir le plasma et pour des puissances supérieures à 125 W (dès 130 W) nous avons constaté un phénomène de gravure.

III. CARACTERISTIQUES ELECTRO-OPTIQUE DE L'ITO SUIVANT LES PARAMETRES DE DEPOT.

III.1. Comparaison des caractéristiques électriques et optiques de l'ITO déposé sur verre [92,91] et sur CR39 [92,93] en fonction de la puissance plasma.

Pour cette étude, étaient placés sur l'anode deux échantillons de verre (lamelle de microscope) et deux échantillons de CR39. La température finale de l'anode a été systématiquement relevée. Pour chaque échantillon nous avons mesuré l'épaisseur d'ITO déposée, déterminé la conductivité et tracé le spectre UV-visible (transmission du substrat et de la couche déposée). Cette étude a été menée pour quatre valeurs de puissance plasma 50,

75, 100 et 125W. Le pourcentage en oxygène dans l'enceinte a été fixé arbitrairement à 10% pour assurer une transparence significative des couches d'ITO.

Les conditions expérimentales sur les valeurs des débits de gaz sont pour l'argon de 8 cm³/mn et donc celui en oxygène de 0,8 cm³/mn. Comme déjà stipulé précédemment, pendant la pulvérisation, la pression dans l'enceinte est maintenue à 3 mTorr.

La figure III.4 représente la transmission optique de dépôts d'ITO sur CR39 entre 300 et 1000 nm paramétrée par la puissance du réacteur. Les spectres font apparaître dans le domaine du visible des franges d'interférence, gage d'une bonne planéité de la couche d'ITO [94]. La transmission est relativement élevée pour les longueurs d'onde supérieures à 400 nm ; par la suite sera donnée la transmission prise à mi-hauteur des franges d'interférence.

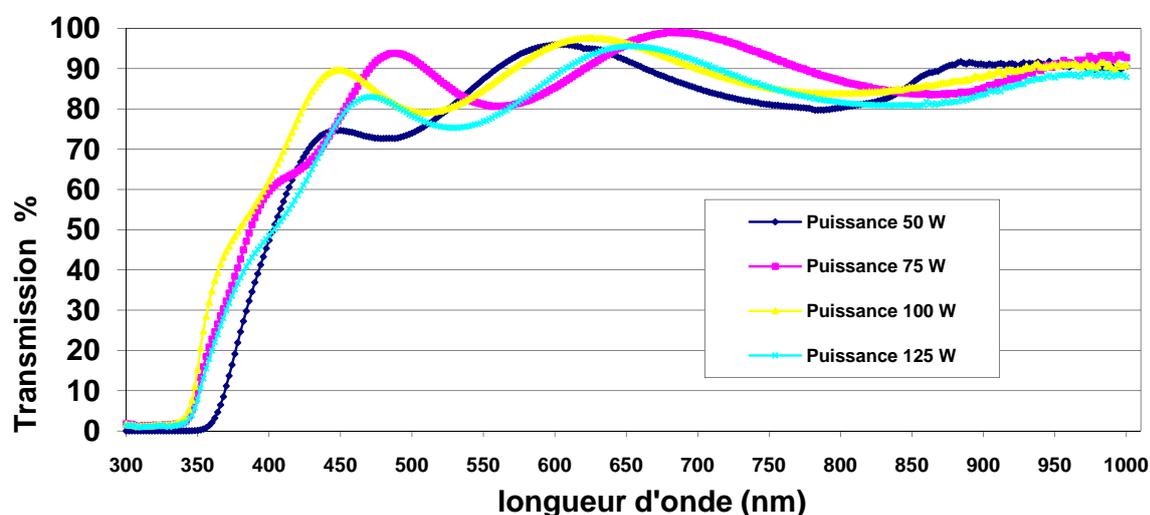


Figure III.4 : Transmission optique des films d'ITO sur CR39 obtenue pour différentes puissances plasma.

Un résumé des résultats expérimentaux sur la conductivité et les épaisseurs déposées apparaît dans le tableau III.2. On peut en déduire que : les températures maximales lors des dépôts sont suffisamment faibles pour ne pas endommager thermiquement les substrats et que les épaisseurs des couches d'ITO sont, aux erreurs de mesure près, conformes à celles prévues (la méthode ne permet pas d'envisager une précision meilleure que 50nm). En ce qui concerne les conductivités, elles sont toutes voisines de 1000 S/cm mais toujours plus faibles dans le cas du substrat polymère, ce qui permet d'envisager des processus de nucléation ou de diffusion surfacique, ou de manière plus générale d'interactions avec le substrat différents. Pour finir, les transmissions optiques moyennes sur l'étendue du domaine visible font apparaître des transparences supérieures à 80%. Ces résultats sont d'autant plus encourageants que les meilleures valeurs sont obtenues avec le CR39. Il faut tout de même signaler qu'au

départ, le verre utilisé est moins transparent que le polymère (inférieure de 3%) ; les écarts sont donc peu significatifs. Pour une vue plus précise de l'influence de la nature du substrat, verre ou CR39 qui est le matériau qui nous intéresse, sont tracées, figure III.5 et III.6, respectivement les variations de la transmission et de la conductivité en fonction de la puissance. Ces deux courbes mettent en évidence qu'une puissance aux alentours de 75W a tendance à donner les meilleurs résultats. Pour confirmation une étude plus significative sera effectuée sur toute la gamme de puissance accessible.

Puissance (W)	Substrat	Température finale (°C)	Epaisseur moyenne (nm)	Conductivité (S/cm)	Transmission moyenne (%)
50	Verre	49,4	300	1190	80,5
	CR39		300	716	82
75	Verre	50,1	297	1300	88,5
	CR39		377	920	87,5
100	Verre	50,9	320	1340	82
	CR39		323	900	87
125	Verre	44,4	331	920	80
	CR39		350	720	86

Tableaux III.2 : Résultats expérimentaux moyennés sur 4 échantillons donnant la conductivité et la transmission moyenne de couches d'ITO déposées sur verre et sur CR39 pour quatre puissances plasma différentes.

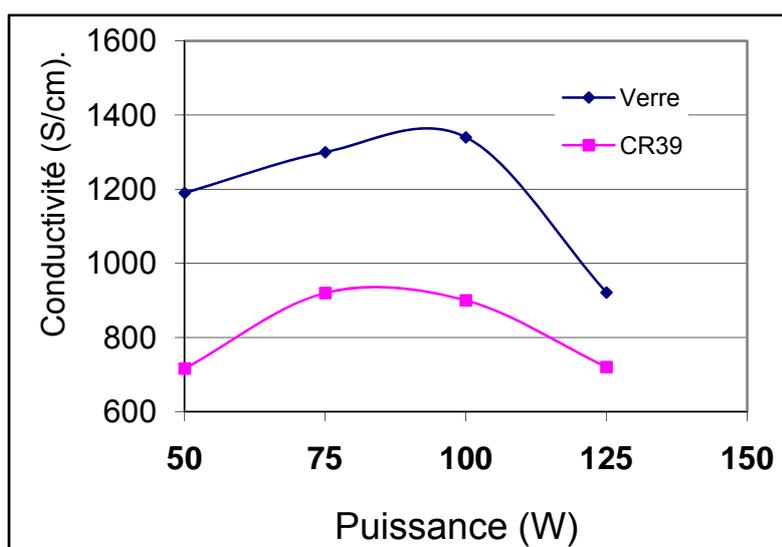


Figure III.5 : Variation de la conductivité des échantillons de CR39 et de verre recouverts de 300 nm d'ITO en fonction de la puissance.

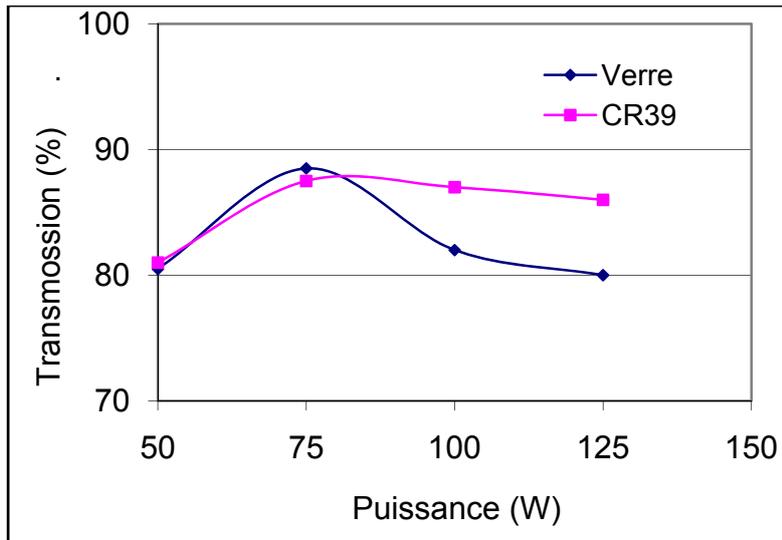


Figure III.6 : Variation de la transmission optique des échantillons de CR39 et de verre recouverts de 300 nm d'ITO en fonction de la puissance.

III.2. Influence du taux d'oxygène [95,96,97].

Dans cette étude est observée l'influence de la proportion d'oxygène dans le plasma sur la conductivité et la transmission des couches d'ITO déposées sur un substrat de CR39. L'étude précédente montre que les conductivités et les transmissions maximales sont obtenues quelque soit le substrat pour une puissance plasma autour de 75 W. Pour cette raison, l'étude se limite à deux puissances : la puissance supposée optimale de 75W et, à titre de comparaison, la puissance de 50W. Le bâti de pulvérisation est vidé par une pompe secondaire à diffusion dont l'huile n'accepte pas des pourcentages en gaz oxydant supérieurs à 20% ; pour cette raison les tests sont réalisés avec 0%, 2.5%, 5%, 10%, 15% et 20% comme pourcentage en volume d'oxygène dans l'argon.

Lors de chaque dépôt étaient placés sur l'anode deux échantillons de CR39. Une température finale voisine de 50°C a toujours été observée quel que soit les conditions de dépôt (puissance et pourcentage en oxygène). Les valeurs moyennes des paramètres relevés figurent dans le tableau III.3. Il apparaît ici quelques fluctuations inexplicables sur l'épaisseur d'ITO dans le cas des pulvérisations à la puissance de 75W.

Les deux graphes issus du tableau précédent (figure III.7 et III.8) donnent des indications précieuses sur le choix de la quantité d'oxygène qu'il faut introduire dans l'enceinte pour obtenir un ITO présentant les caractéristiques de transparence et de conductivité recherchées. D'après les courbes une transmission supérieure à 85% est possible pour un pourcentage en oxygène compris entre 5 et 10%, à une puissance plasma de 75W.

Flux O ₂ (%)	Puissance 75W			Puissance 50W		
	Epaisseur (nm)	Conductivité (S/cm)	Transmission (%)	Epaisseur (nm)	Conductivité (S/cm)	Transmission (%)
0	300	1321	55	300	1311	55
2,5	310	1300	75	290	970	85
5	410	1026	84	290	870	85
10	380	920	87,5	305	716	84
15	280	478	81	300	52	82
20	370	397	79	300	52	83

Tableau III.3 : Variations de la conductivité et de la transmission d'échantillons de CR39 recouverts d'ITO en fonction de la quantité d'oxygène dans l'enceinte pour des puissances plasma de 50 et 75 W.

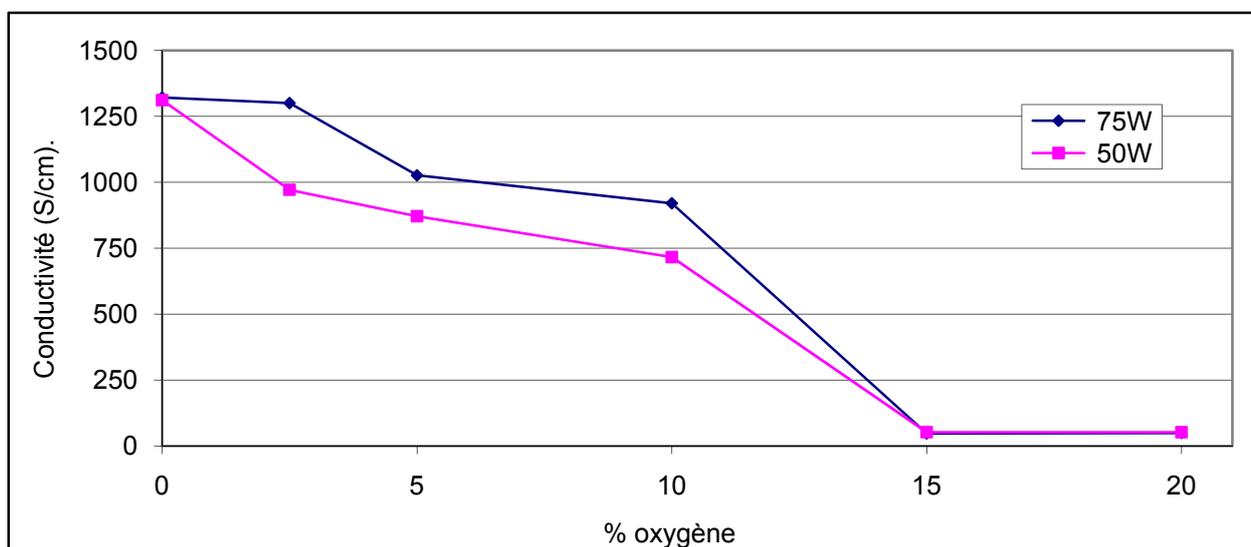


Figure III.7 : Variations de la conductivité suivant le pourcentage d'oxygène pour les puissances de 50 et 75W.

Dans ce cas la conductivité est voisine de 1000 S/cm, ce qui est suffisant pour établir des contacts électriques avec des composants électroniques de type organique dont le semi conducteur présente toujours une résistivité élevée. La forme des courbes de la première figure (figure III.7) s'explique assez facilement si on affirme que la conductivité est due, outre au dopage de l'indium par l'étain, à des lacunes en oxygène. Il est aisé de comprendre que lorsque l'on augmente la quantité d'oxygène dans l'enceinte celui-ci réagit avec la cible et éventuellement la couche en cours de croissance pour former un ITO saturé en oxygène. Ce phénomène semble se produire pour des pourcentages en oxygène supérieurs à 10%, valeur au dessus de laquelle la conductivité est minimum et stable et ce quelle que soit la puissance.

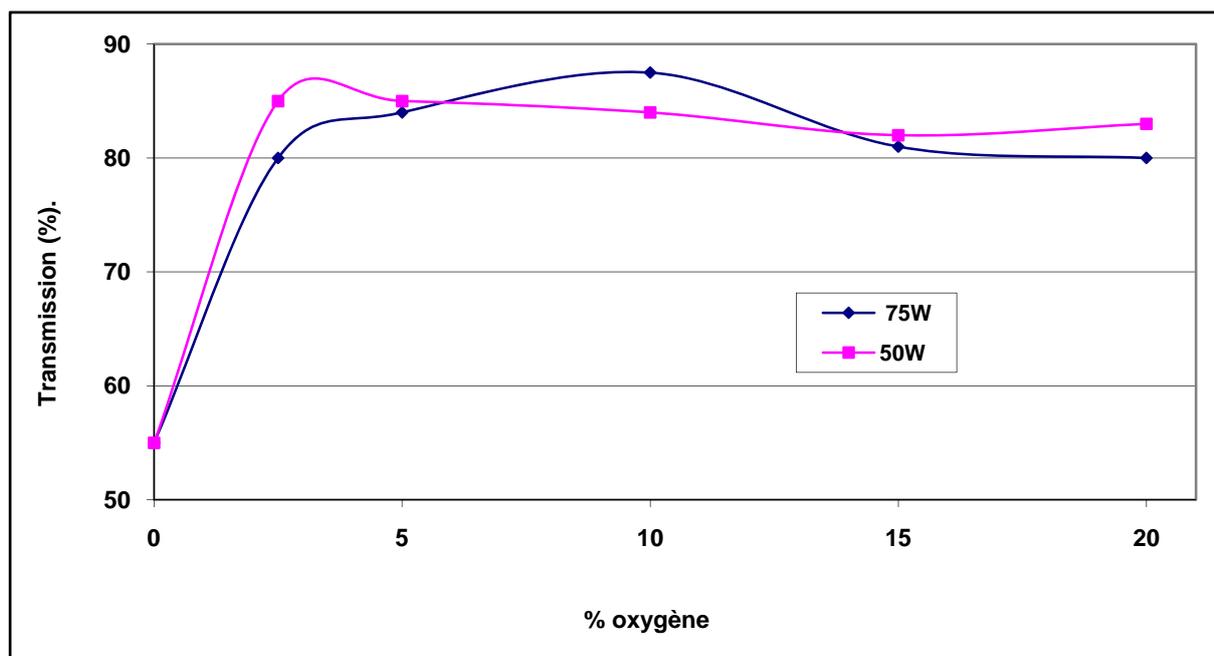


Figure III.8 : Variations de transmission suivant le pourcentage d'oxygène pour les puissances de 50 et 75W.

A la puissance de 75W on remarque que la conductivité lorsqu'elle est importante est supérieure à celle obtenue à 50W. Une raison possible est que les atomes qui arrivent à la surface du CR39 sont plus énergétiques donc plus mobiles et que la qualité de la couche s'en ressent (grains plus gros).

L'étude de la transparence [98,99,100] sur l'étendue du domaine visible montre qu'elle augmente significativement dès que l'on introduit de l'oxygène (figure III.9), ce qui montre bien que l'oxygène réagit avec les atomes d'étain et d'indium pour donner des oxydes métalliques. Les courbes montrent qu'il aurait été intéressant de tester des pourcentages en oxygène inférieurs à 2,5% pour déterminer vraiment le seuil à partir duquel les couches changent de nature. Cette étude n'a pu être effectuée car la précision des débitmètres est faible (2 chiffres significatifs) et qu'il est difficile de mesurer précisément des pressions partielles de 10^{-5} Torr sur un vide limite de $2 \cdot 10^{-6}$ Torr. De plus si le pourcentage en oxygène devient faible il faut tenir compte de l'oxygène résiduel sous un vide de $2 \cdot 10^{-6}$ Torr. Pour ce qui est de la relative baisse de transmission pour des pourcentages en oxygène supérieure à 10% l'étude complète des spectres UV visible montre qu'elle est due à une absorption dans la gamme 400-550nm, (figure III.9) qu'il est possible d'imputer à des liaisons oxygènes non saturées.

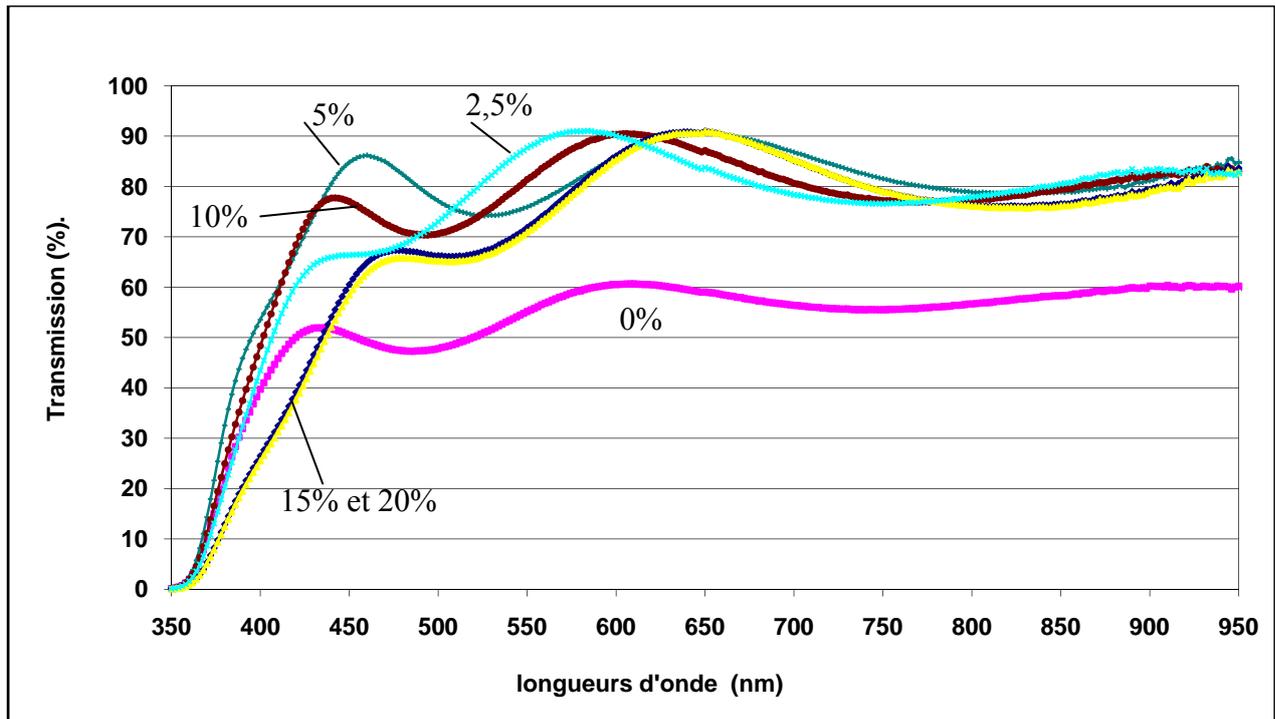


Figure III.9 : Variations de la transmission du CR39 recouvert de 300 nm d'ITO déposé à la puissance de 75W, sous différents pourcentages d'oxygène.

D'après les résultats obtenus, nous avons vu que les meilleures valeurs pour des dépôts d'ITO d'épaisseur 300 nm, conductivité de l'ordre de 1000 S. cm^{-1} , transparence de 85% dans le domaine visible, sont obtenues avec la puissance 75 W pour un taux en oxygène dans l'enceinte compris entre 2,5 et 10%.

III.3. Etude systématique en fonction de la puissance.

Dans la partie expérimentale suivante concernant la fabrication de capacités ITO/polymère/ITO, nous verrons qu'il est parfois nécessaire d'utiliser des faibles puissances plasma pour éviter les courts-circuits à travers la capacité. Une étude plus approfondie sur toute la gamme de puissance et pour différents pourcentages en oxygène apparaît donc pertinente.

Comme vu dans le paragraphe précédent, la stœchiométrie en oxygène joue un rôle important dans les modifications de la transmission optique, trois taux en oxygène sont maintenant retenues 2,5%, 5% et 10%. Pour des puissances plasma variant de 20W à 125W, les évolutions de la conductivité et de la transmission sont présentées dans le tableau III.4.

% oxygène	Puissance (W)	Epaisseur (nm)	Conductivité (S/cm)	Transmission (%)
2,5	20	291	703	83
	30	300	790	85
	40	315	604	85
	50	290	870	85
	75	312	1300	80
	100	313	1180	80
	125	335	800	70,5
5	20	100	730	83
	30	180	720	85
	40	100	844	85
	50	280	870	85
	75	281	1026	84
	100	288	940	82
	125	329	830	82
10	20	228	818	79
	30	230	830	78
	40	257	720	82,5
	50	316	953	82
	75	397	920	87,5
	100	332	900	87
	125	345	720	86

Tableau III.4 : Influence de la puissance sur la conductivité et la transmission des couches d'ITO pour des pourcentages en oxygène de 2,5%, 5% et 10%.

Les graphes de la figure III.10 confirment les observations effectuées jusque là, dans la gamme 50-125W à savoir que la conductivité présente un maximum pour une puissance plasma située autour de 75W. La meilleure conductivité est obtenue pour le taux en oxygène le plus faible car dans ce cas les atomes d'indium et d'étain ne sont pas tous oxydés (lacunes en oxygène dans la couche d'ITO). La puissance de 75 W semble être un compromis entre une bonne coalescence de la couche due à des atomes et des molécules d'énergie suffisamment élevée sans que cette énergie soit suffisante pour engendrer des dégradations de

type craquelures ou des joints de grain importants peu propices à la conductivité. Pour les plus faibles puissances (20-50W) le comportement est assez anarchique. On retiendra que la conductivité est de l'ordre de 800 S/cm et qu'aux incertitudes expérimentales près elle est indépendante de la puissance et du pourcentage en oxygène sur les gammes étudiées.

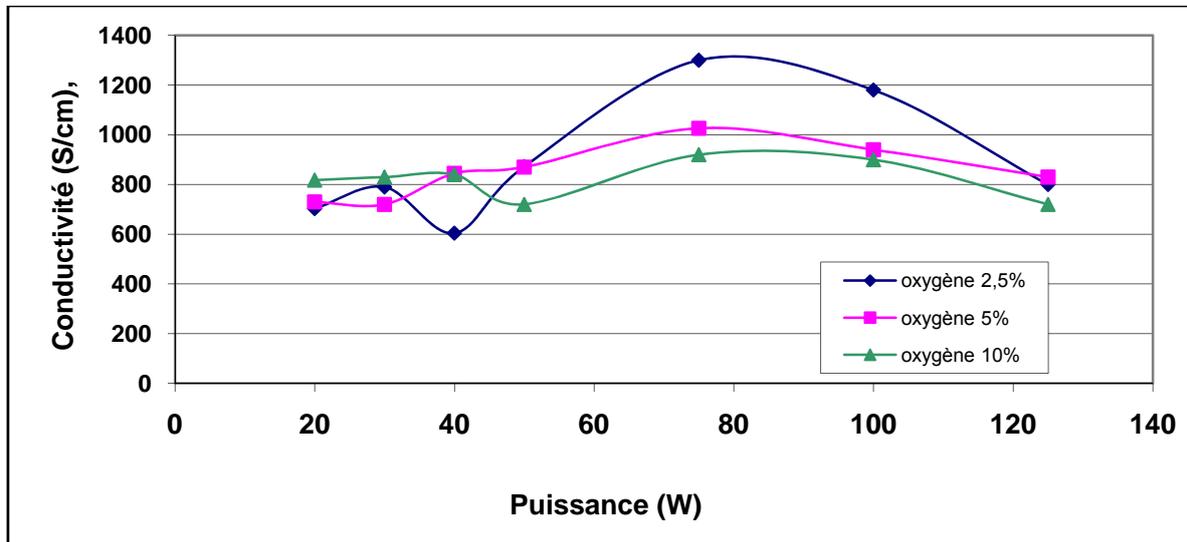


Figure III.10 : Evolution de la conductivité de l'ITO en fonction de la puissance pour différents pourcentages d'oxygène [101].

Les résultats de la figure III.11 permettent d'affirmer qu'il existe une corrélation entre l'apport d'oxygène et la transparence des films obtenus. En effet, les ions oxygène formés dans le plasma peuvent réagir avec les atomes superficiels de la cible pour former des groupements d'atomes, de type oxydes et ce sont principalement ces composés qui seront éjectés de la cible et déposés sur le substrat : ce mécanisme explique la forte résistivité des couches ainsi fortement oxydées, alors que leur transmission est élevée. D'après les courbes, la transparence devient optimale pour des pourcentages en oxygène supérieurs à 5%, à condition que la puissance ne soit pas trop élevée. A 125W il est difficile d'obtenir des couches d'ITO ayant une bonne transparence et pour les puissances supérieures il devient carrément impossible d'obtenir de l'ITO.

Ces premiers résultats confirmés par la littérature [102,103,104,105], montrent la difficulté d'obtenir simultanément une conductivité élevée avec une transmission maximale dans le visible, d'où la recherche d'un compromis au niveau du pourcentage du mélange du gaz inerte (Argon) avec le gaz réactif (Oxygène) pour obtenir des couches à la fois conductrices et transparentes.

Avec cette technologie de pulvérisation magnétron, de bonnes transparences et des conductivités correctes sont obtenues avec des puissances voisines de 75W et des rapports de 5 à 10% en volume d'oxygène dans l'argon.

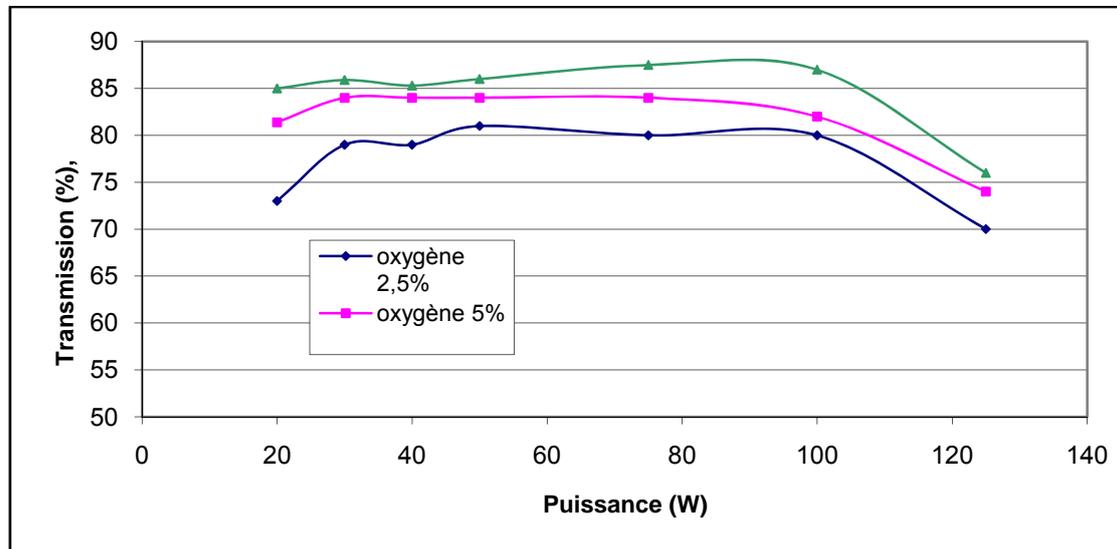


Figure III.11 : Evolution de transmission de l'ITO en fonction de la puissance pour différents pourcentages d'oxygène.

III.4. Analyse de la topologie des couches d'ITO par AFM

Parallèlement à l'analyse structurale, l'étude de la surface de l'ITO renseigne sur la rugosité de surface des films déposés, ainsi que sur la taille des grains. La rugosité est un paramètre important pour la réalisation des transistors organiques en couches minces OTFTs.

En effet une rugosité trop importante pourrait induire des effets de pointe, responsables de courts-circuits à travers l'isolant des transistors.

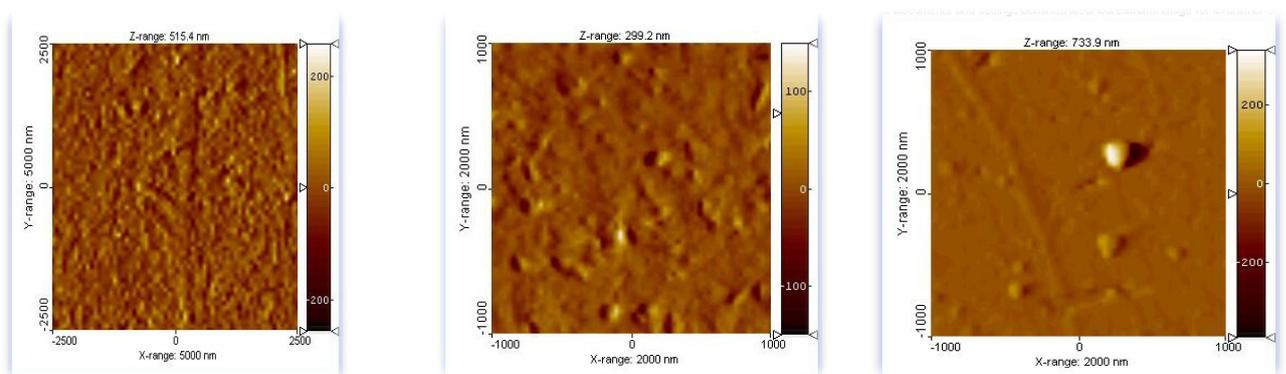


Image1 : Surface ITO, Puissance 50W.

Image 2 : Surface ITO, Puissance 75W.

Image 3 : Surface ITO, Puissance 100W.

Figure III.12 : Images AFM de la surface de l'ITO suivant la puissance plasma [106].

Pour trois échantillons nous avons observé par AFM des couches d'ITO déposées sur un substrat de CR39. Pour ces trois échantillons les concentrations volumiques des gaz introduits dans l'enceinte lors de la croissance étaient identiques (90% Ar et 10% O₂) et les puissances plasma étaient 50W, 75W, 100W.

Les images obtenues (Image 1, 2, 3 de la figure III.12) montrent, aux gros défauts de structures près (poussières), que la surface s'aplanit quand la puissance passe de 50 à 100W.

Pour la plus basse puissance on peut voir des grains issus du processus de croissance à partir d'îlots, alors que la surface de l'ITO déposé à la puissance de 100W apparaît comme fortement lissée. Nous avons alors procédé à des mesures de rugosité (tableau III.5) qui confirment les observations AFM. Il est possible avec une puissance de 100W d'avoir des rugosités de l'ordre du nano-mètre. Ce phénomène peut s'expliquer simplement à partir de l'énergie des atomes et molécules atteignant la surface de l'ITO lors de la croissance. A plus haute puissance les atomes sont plus mobiles et vont coalescer horizontalement.

Puissance(W)	Rugosité moyenne sur 5 μm
50	7,52 nm
75	3,83 nm
100	1,08 nm

Tableau III.5 : Rugosité des échantillons d'ITO déposé sur CR39 en fonction de la puissance plasma

III.5. Analyse cristallographique par diffraction de rayons X

Les différences de conductivité observées à basse puissance (20-50 W) et à 75 W nous ont amené à contrôler l'état cristallin des couches d'ITO déposées [107,108]. Nous présentons sur la figure III.13 le relevé du spectre X en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Pour une puissance plasma de 75W ; cette courbe ne montre aucun effet de cristallisation. Le pic observé autour de 20° est associé au CR39.

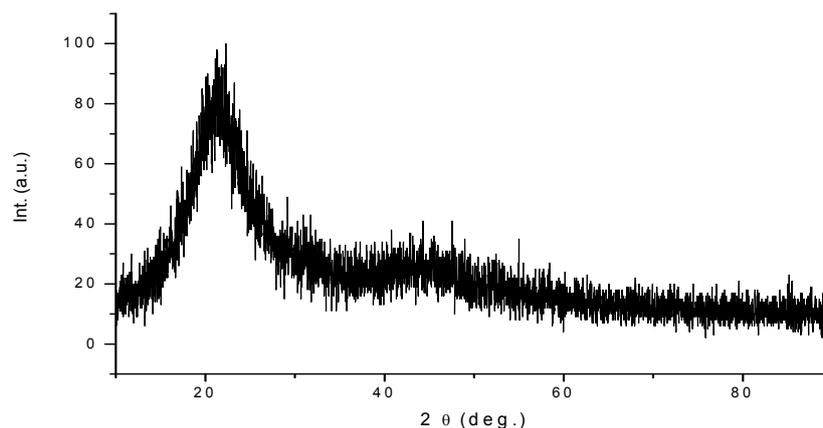


Figure III.13 : spectre de diffraction X d'une couche d'ITO déposée à 75W.

IV. EFFET DE LA TEMPERATURE

Pour améliorer les caractéristiques de l'ITO déposé sur CR39 nous avons brièvement testé les méthodes utilisées avec les substrats inorganiques à savoir chauffage du substrat pendant le dépôt et recuit à l'issue du dépôt.

IV.1. Effet de la température du substrat pendant la croissance.

La cristallisation de l'ITO peut être obtenue si le dépôt est effectué à des températures voisines de 150°C [109,110,111], (cf chapitre II). Les couches cristallisées présentant des conductivités plus élevées et plus stables dans le temps. Pour cette étude, nous avons chauffé le porte substrat au moyen d'un thermocoax sans régulation automatisée de la température. La conséquence est que la température augmente pendant le dépôt car la puissance électrique de chauffage est constante. La puissance est fixée à 75W et le pourcentage en volume d'oxygène à 2,5%.

Les résultats du tableau III.6 montrent que la conductivité est très faible sur les couches d'ITO déposées entre 110 et 190°C. L'hypothèse d'une diffusion de l'ITO dans le CR39 n'est pas interdite lorsque l'on sait que le CR39 ne supporte pas de températures supérieures à 149°C.

Température	Epaisseur	Conductivité	Transmission
-------------	-----------	--------------	--------------

Initiale-finale (°C)	(nm)	(S/cm)	(%)
20-50	220	1450	81
110-140	330	2,8	79
130-170	300	7,4	68
190-210	340	0,7	52,5

Tableau III.6 : Caractéristiques électrique et optique de l'ITO suivant les températures de l'anode pendant la croissance.

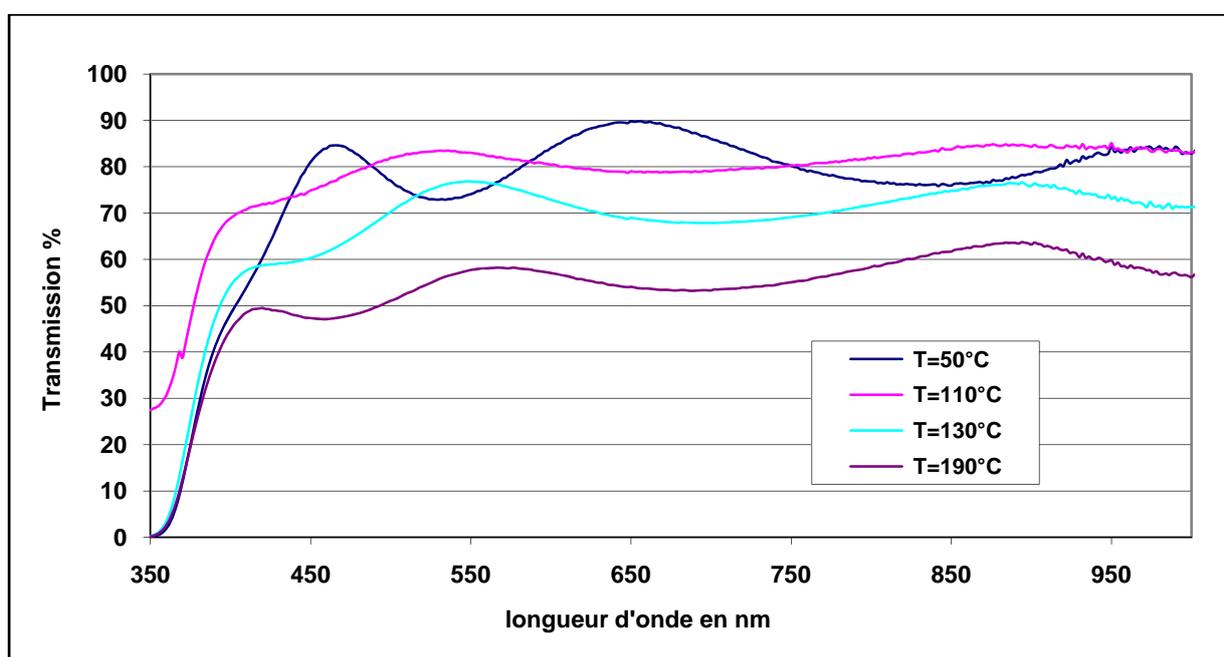


Figure III.14 : transmission des échantillons de CR39 recouverts d'ITO suivant la température de l'anode pendant la croissance.

Par ailleurs la transmission devient faible à 130°C voire très faible à 190°C (figure III.14) sur l'ensemble du spectre visible. Il est alors possible de constater que seule la partie où est déposé l'ITO est dégradée. On peut penser que, localement à la surface du CR39, dans la zone d'interaction entre les atomes pulvérisés et le CR39, des températures importantes sont atteintes conduisant à une dégradation importante du polymère.

IV.2. Effet d'un recuit.

Nous avons souhaité effectuer un recuit de l'ITO à 120°C pour améliorer la conductivité [112,113] sans détériorer le CR39. Comme le montrent les images MEB (figure

III.15), le dépôt ITO craquelle car le coefficient de dilatation thermique de l'ITO est bien inférieur au coefficient de dilatation thermique du substrat de CR39. Ce phénomène a pour effet de diviser par deux la conductivité. Pour éviter cet inconvénient, on envisage de déposer une couche de Nickel de quelques nanomètres d'épaisseur. Ce métal ductile est souvent utilisé comme couche conductrice dans l'industrie des matières plastiques.

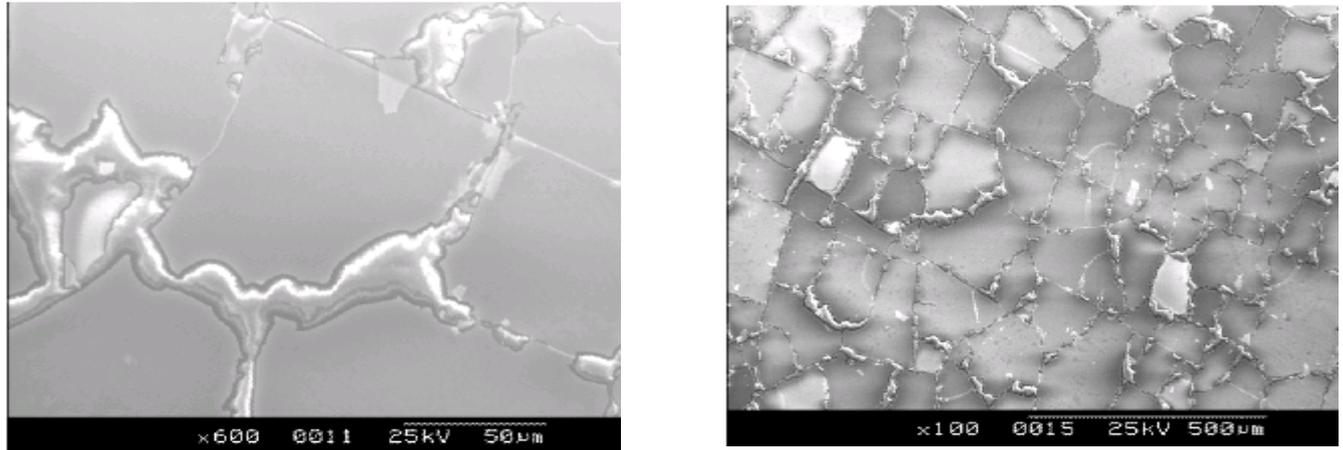


Figure III.15 : Image MEB de la surface de l'ITO après recuit à 120°C.

PARTIE 2:

LES CAPACITES MIM (Métal Isolant Métal) TECHNIQUES DE FABRICATION.

Avant de réaliser des transistors organiques, nous avons caractérisé les propriétés électriques d'une fine couche de PMMA prise en sandwich entre deux couches d'ITO déposé par pulvérisation magnétron.

Cet empilement que nous retrouverons dans les transistors, formera une capacité dont les propriétés seront d'autant meilleures, que le caractère isolant électrique du PMMA sera préservé. Cette étude se justifie par les problèmes que nous avons rencontrés lors de la fabrication des premiers transistors transparents.

I. EMPILEMENT A REALISER, GEOMETRIE ET CONTRAINTES PHYSIQUES A RESPECTER.

L'empilement simple à réaliser est celui de la figure III.16. Les couches d'ITO de 300nm seront déposées sur le CR39 puis sur un isolant organique qui jouera dans un transistor le rôle d'isolant de grille. L'épaisseur de la couche d'isolant de grille devra être la plus fine possible. La raison est que dans la future structure transistor il faut accumuler le plus de charges possible à l'interface isolant semi conducteur pour une tension de grille donnée, donc avoir le champ électrique le plus élevé possible à travers la couche d'isolant. Malheureusement il a été difficile d'obtenir de bonnes capacités avec des couches d'isolant d'épaisseur inférieure à $1\mu\text{m}$

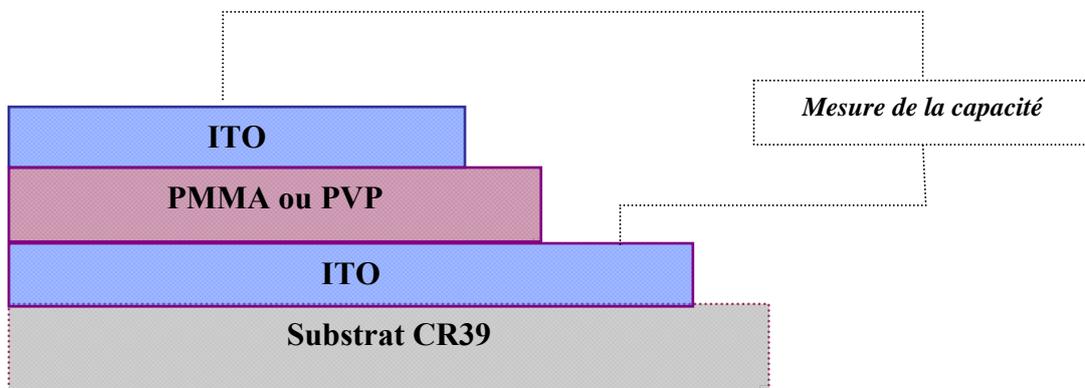


Figure III.16 : Schéma de principe des capacités ITO/polymère/ITO.

I.1. Géométrie des capacités.

Pour les premiers essais, les couches d'ITO sont déposées à travers un masque rectangulaire métallique de dimension 4 x 16 mm, qui permet de réaliser la structure schématisée (figure III.17) ; il est ainsi possible d'obtenir des capacités carrés de surface 16 mm².

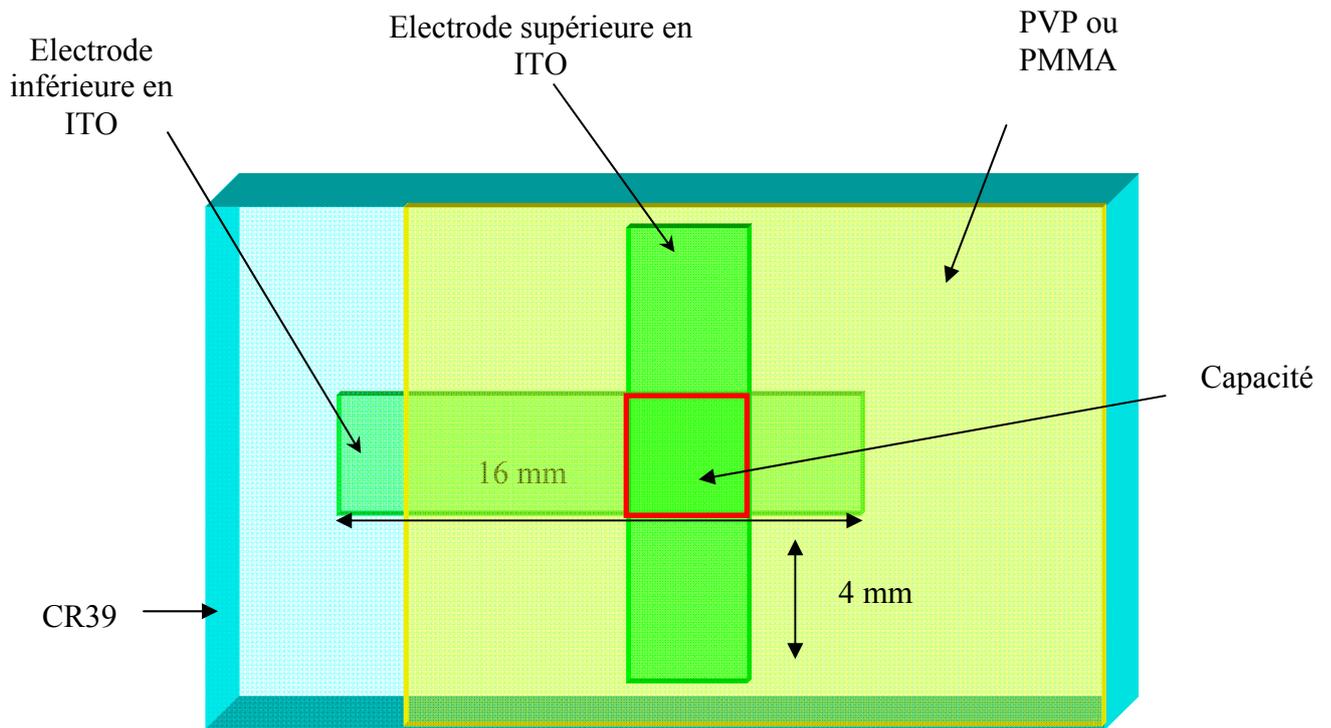


Figure III.17 : Géométrie de la capacité ITO/polymère/ITO.

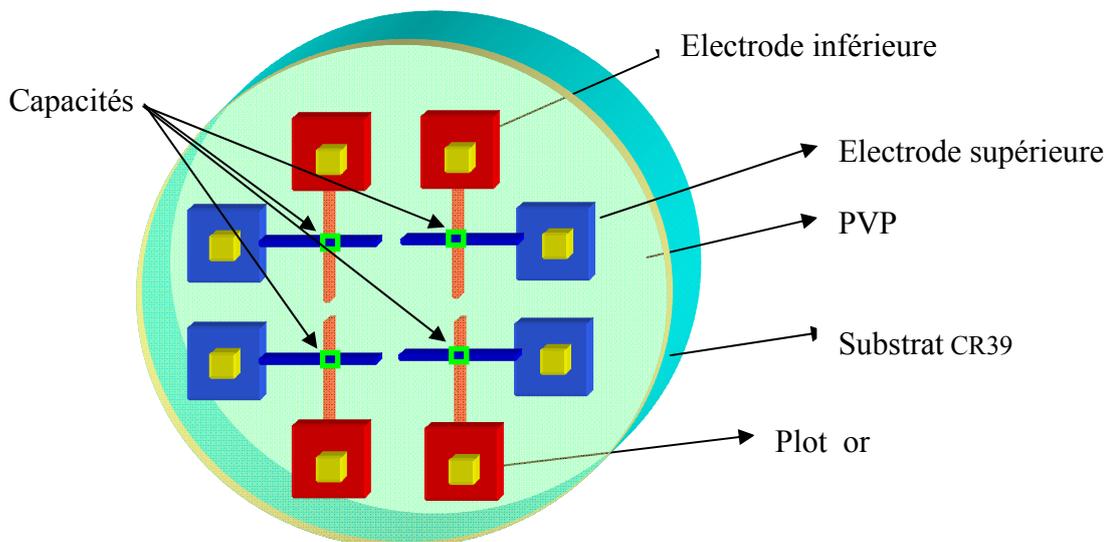


Figure III.18 : géométrie des capacités ITO/PVP/ITO.

Dans un second temps et suite à des problèmes de reproductibilité nous avons fabriqué des capacités plus petites (4mm^2) et prévu des prises de contact en or (épaisseur 200 nm), obtenues par pulvérisation magnétron (plasma argon, puissance 45W pendant 3mn), pour placer les pointes de test. Sur chaque plaquette de CR39 furent ainsi fabriquées quatre capacités (figure III-18)

I.2. Etalonnage de l'épaisseur des couches d'isolant de grille polymère. [114,115,116].

Comme isolant de grille, nous avons mis en œuvre deux polymères le PMMA (polyméthylméthacrylate) et le PVP (poly (4-vinyl phénol)). Le premier a depuis longtemps été utilisé comme isolant électrique, il est facilement processible et sa transparence dans le domaine du visible est bien connue. Le second, dont la permittivité électrique est plus élevée a été testé avec succès par plusieurs groupes de recherche, dont celui de Cambridge.

Le PMMA est vendu en solution, avec une proportion massique de 7% de PMMA dans le chlorobenzène. Ce mélange est spécialement étudié pour obtenir des couches de $1\mu\text{m}$ à la tournette. Une courbe d'étalonnage est fournie par le fabricant en fonction des paramètres de vitesses de rotation et d'accélération (figure III.19). Ainsi des couches contrôlées de $1\mu\text{m}$ ont été déposées.

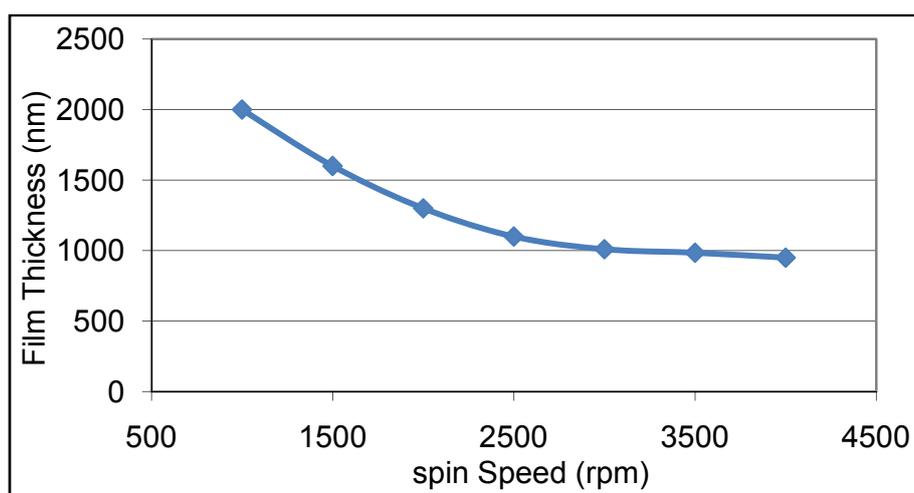


Figure III.19 : Epaisseurs des couches de PMMA étalées en fonction de la vitesse de rotation de la tournette

Le PVP est vendu sous forme de poudre. Pour obtenir à la tournette des couches aux alentours de $1\mu\text{m}$, le PVP est mis en solution dans l'isopropanol dans les proportions de 2g de PVP pour 10ml de solvant. Nous avons procédé à un étalonnage de l'épaisseur des couches déposées suivant la vitesse de rotation de la tournette pour une accélération fixée arbitrairement à 9000 tours/min (l'accélération influence très peu l'épaisseur finale). Pour un temps de 'spin coating' de 30 secondes, nous avons obtenu la courbe de la figure III.20. Elle permet de déterminer la vitesse de rotation pour une épaisseur choisie. Pour extraire les résidus de solvant dans la couche de PVP, l'opération consiste en un recuit à 100°C pendant une heure dans un four programmable.

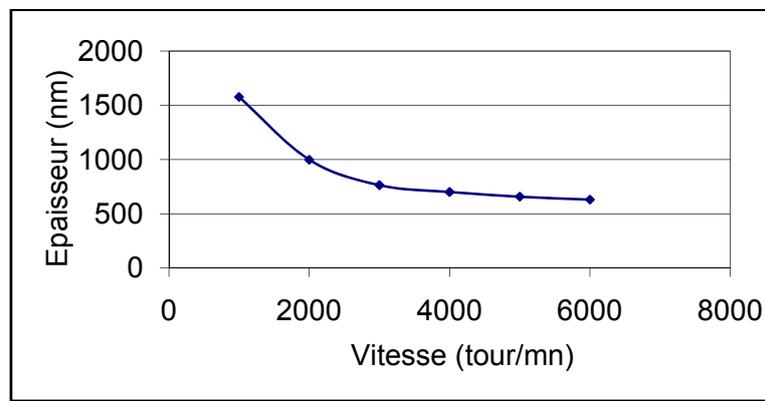


Figure III.20 : Épaisseur de PVP étalé en fonction de la vitesse de rotation pour une solution de 2g PVP pour 10 ml d'isopropanol.

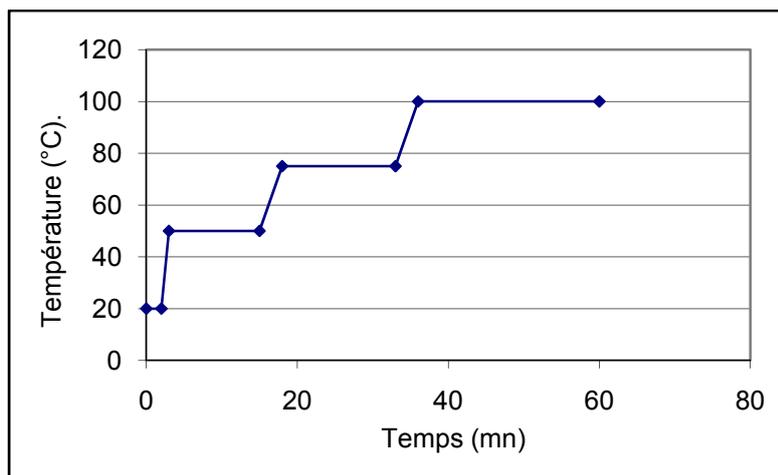


Figure III.21 : Conditions de recuit du PVP

Les couches de PVP sur ITO, placées directement à 100°C craquent. Pour éviter ce phénomène nous avons procédé à un recuit suivant le chronogramme de la figure III.21, c'est-à-dire en chauffant par pallier. Il est ainsi possible d'obtenir des capacités qui présentent une transparence correcte sans défaut de structure visible.

II. FABRICATION ET TESTS ELECTRIQUES ET OPTIQUES DES CAPACITES ITO/POLYMERE/ITO [117,118,119,120].

A partir des résultats précédents (chapitre III partie I), les paramètres de dépôt de la couche inférieure sont, pour toutes les capacités fabriquées, une puissance de 75 W et un pourcentage en oxygène de 10%. Nous avons choisi de privilégier la transparence. Il nous semble qu'une conductivité de 1000 S/cm ($33 \Omega/\square$) est suffisante pour les composants que nous devons réaliser.

La croissance de la couche supérieure, toujours d'épaisseur 300nm, est effectuée avec trois jeux de paramètres de pulvérisation différents.

- ❖ Une croissance à la puissance de 75W avec 10% en volume d'oxygène (conditions puissance haute)
- ❖ Une croissance à la puissance de 50W avec 10% en volume d'oxygène (conditions puissance moyenne)
- ❖ Une croissance à la puissance de 20W avec 5% en volume d'oxygène (condition de puissance basse)

II.1. Résultats avec le PMMA.

Le dépôt du PMMA est effectué dans les conditions suivantes :

- Vitesse = 4000 tours/mn,
- Accélération = 9000 tours/mn²,
- Temps 30 s

L'épaisseur obtenue est de 1 μm . La plaquette est ensuite soumise à un recuit. Normalement d'après les spécifications du fabricant un recuit pendant 30 mn à 170°C est nécessaire. L'inconvénient est que ces conditions conduisent à des couches d'ITO sur CR39 présentant des craquelures importantes. Des tests avec des recuits à des températures inférieures (par exemple 120°C pendant 5 heures) pour tenter d'assurer un minimum de polymérisation du PMMA conduisent, malheureusement également, à un ITO craquelé.

Quelles que soient les conditions de dépôt de l'électrode supérieure aucune capacité n'a pu être mesurée de façon reproductible sur les structures avec un isolant de type PMMA. Des fuites électriques importantes apparaissent à travers le PMMA et des résistances électriques de l'ordre du kilo-ohm peuvent être atteintes. Nous imputons ce phénomène

- d'une part à une forte porosité du PMMA non polymérisé, autorisant une diffusion thermique des atomes In et Sn au sein du PMMA,
- d'autre part, aux craquelures qui apparaissent sur l'électrode inférieure en ITO.

II.2. Résultats avec le PVP, caractérisation électrique. [121]

Parmi les polymères souvent utilisés comme isolant de grille dans les OTFTs, nous avons choisi de tester le PVP qui ne présente pas de température de transition vitreuse et une température de décomposition élevée (330°C). Suivant les diverses conditions de croissance de l'ITO citées précédemment, les valeurs des capacités en fonction des différents paramètres sont données dans le tableau III.7 dans le cas de capacité de surface 16 mm², avec les pointes de test posées directement sur l'ITO. Dans tous les tests avec le PVP aucune craquelure n'a été observée.

Epaisseurs d'isolants (nm)	Capacité calculée	Valeur de la capacité mesurée pour P=75W 10%O ₂	Valeur de la capacité mesurée pour P=50W 10%O ₂	Valeur de la capacité mesurée pour P=20W 5%O ₂
1000(PVP)	0.12nF	660nF	50nF	3nF
775(PVP)	0,16nF	1400nF	80nF	16nF
630(PVP)	0,2nF	Court circuit	130nF	20nF

Tableau III.7 : Comparaison entre valeurs calculées et mesurées des capacités en fonction de l'épaisseur de PVP et des paramètres de dépôt de l'électrode supérieure.

Pour les électrodes supérieures déposées à la puissance de 75 W il n'a pas toujours été possible de mesurer une capacité. Souvent les structures étaient court-circuitées et présentaient des résistances de l'ordre de la centaine de kilo-ohm. Dans le tableau sont indiquées deux valeurs qui sont totalement non reproductibles. Dans les cas rares où des mesures ont pu être effectuées les capacités sont très grandes, ce qui tend à prouver que la couche réelle d'isolant est plus faible qu'estimée et qu'il existe une forte interaction entre l'ITO et l'isolant qui de ce fait est fortement dégradé. A la puissance de 50 W nous avons parfois pu mesurer des capacités. A partir des valeurs obtenues on peut remonter à la couche

réellement isolante qui serait alors de l'ordre de la centaine de nanomètres. Des défauts topologiques de l'ITO peuvent éventuellement expliquer les courts-circuits observés. Finalement une puissance plasma de 20W nous a réellement permis d'obtenir des capacités mais les valeurs mesurées sont toujours supérieures aux valeurs théoriques, ce qui est probablement dû à des problèmes de diffusion des atomes métalliques conducteurs d'indium et d'étain et éventuellement de prise de contact (pointes métalliques sur ITO).

Nous avons alors procédé à des tests sur des capacités plus petites (4mm^2) : en limitant la surface on espère limiter les courts-circuits. Les contacts sont pris sur des plots en or obtenus par pulvérisation magnétron.

Pour une épaisseur de PVP de 630 nm nous avons mesuré une capacité moyenne de 20 nF pour une valeur calculée de 0,2 nF. Ce résultat tend à prouver que quel que soit la puissance utilisée il y a diffusion d'atomes métalliques dans l'isolant qui tend à diminuer fortement l'épaisseur isolante de polymère (divisée par 100). L'indium en particulier est connu pour très bien diffuser dans les polymères comme montré dans les références [122,123] par des études par XPS et RBS et que même une couche tampon de type PEDOT [124] ne suffit pas à arrêter cette diffusion. Ces études nous laissent à penser que l'indium peut aussi provenir de l'électrode inférieure lors du dépôt du polymère à la tournette et pendant le recuit de ce dernier.

II.3. Résultats avec le PVP, caractérisation optique.

Dans les cas où nous avons obtenu des capacités nous avons étudié la transparence du dispositif en traçant l'effet de chaque couche déposée sur la transmission globale du dispositif (figure III.22).

Si la couche de PVP ne diminue pas sensiblement la transparence, la dernière couche d'ITO déposée à faible puissance est très néfaste à la transmission optique globale de la capacité qui, en moyenne sur l'ensemble du spectre visible, n'est plus que de 75%. L'utilisation de puissances plus élevées permettrait un meilleur résultat. Nous devons donc rechercher une solution pour limiter la diffusion de l'indium à travers les couches de polymères, soit en refroidissant le substrat pendant le dépôt, soit en plaçant des couches transparentes tampon sur les couches d'ITO, soit encore et de façon plus radicale en utilisant un autre type de couches transparentes conductrices.

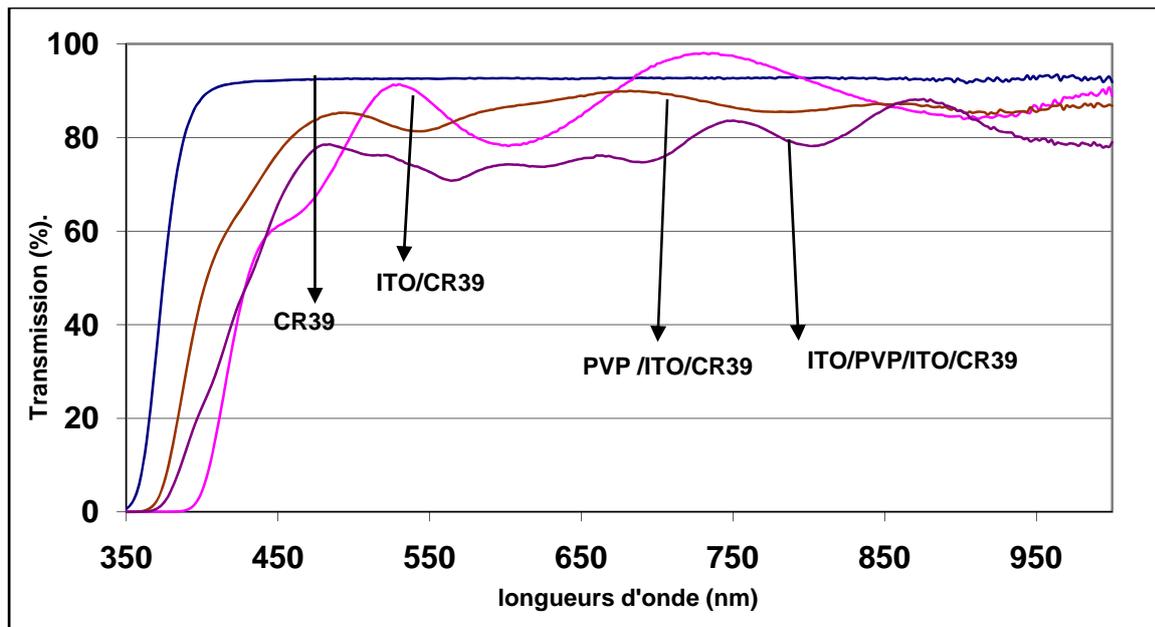


Figure III.22 : Transparence optique de différents empilements [125].

III. APPORT D'UNE COUCHE D'OXYDE DE NICKEL NiO.

Cette étude s'est avérée nécessaire, en raison du pourcentage élevé d'échecs recensés dans la réalisation des transistors, échecs attribués à la mise en court circuit des électrodes de grille et de drain (ou de source), résultant de la diffusion des atomes métalliques de l'ITO à travers l'isolant.

Pour éviter les craquelures et la diffusion de l'ITO dans le polymère, nous avons utilisé une couche tampon en nickel légèrement oxydé (NiO_x) déposé par la technique de pulvérisation magnétron continue. L'oxyde de nickel joue à la fois le rôle d'une couche barrière à la diffusion des atomes d'étain et d'indium et de couche d'accrochage. Le Nickel dans son état non oxydé est utilisé comme couche d'accrochage ductile dans des assemblages plastique-métal [126]. Sa conductivité électrique est de $14,3 \cdot 10^6 \text{ S.cm}^{-1}$. L'oxyde de nickel NiO est utilisé comme couche semi conductrice transparente de type p à grand gap. Le gap en énergie de NiO est compris entre 3,5 et 4eV, ce qui explique en partie sa transparence optique. Par contre la conductivité électrique du nickel totalement oxydé est très faible, de l'ordre de $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ [127]. Par pulvérisation magnétron il est possible d'obtenir du NiO stœchiométrique à partir d'une cible en nickel si la proportion en gaz oxydant dans l'enceinte est d'au moins 15% [128]. Nous avons alors entrepris de caractériser des couches de nickel plus ou moins oxydées, obtenues par pulvérisation magnétron, quand le pourcentage en oxygène dans l'enceinte varie de 0 à 20%.

Les dépôts s'effectuant sur des isolants organiques, la puissance de l'alimentation du plasma a été fixée à 20W (d'après les résultats du paragraphe précédent sur la mesure des capacités). La vitesse de croissance des couches d'oxyde de nickel NiOx est alors relativement faible, d'environ 10 nm/mn. Les résultats du tableau III.8, concernant des couches de NiOx déposées sur un substrat verre, montrent que la conductivité des dépôts chute brutalement quand le pourcentage en oxygène dans l'enceinte dépasse 10%. On a ici un résultat similaire à celui obtenu pour l'ITO, sauf que la couche « entièrement » oxydée présente une conductivité très faible (10^{-3} S.cm⁻¹ pour NiO et 50 S.cm⁻¹ pour ITO avec 15% de O₂).

% O ₂	0	2,5	10	15	20
Conductivité (S/cm)	15.10 ⁴	12,5.10 ³	9,7.10 ³	2,1.10 ³	3,2.10 ³

Tableau III.8 : Conductivités de couches de nickel (plus ou moins oxydées) d'épaisseur 20nm, obtenues par pulvérisation magnétron continue, en fonction du pourcentage en oxygène dans le gaz résiduel de l'enceinte.

Dans le cadre de la fabrication de transistors transparents, le paramètre important est la transmission optique des couches de NiOx en fonction de l'épaisseur.

Le NiO_x étant peu conducteur et donné comme semi-conducteur de type p, il nous a paru judicieux de déposer des couches ayant plutôt un caractère métallique, c'est-à-dire obtenues avec des pourcentages en gaz oxydant inférieurs à 10%. Nous évitons ainsi les éventuelles charges piégées à l'interface isolant/NiO_x. De plus, nous souhaitons étudier une structure où le semi-conducteur est organique et non constitué d'un oxyde métallique. Nous avons alors tracé la transmission moyenne sur l'ensemble du spectre visible de couches de nickel légèrement oxydées. Pour des couches minces (épaisseurs inférieures à 40 nm), la couche tampon reste relativement transparente même si elle est peu oxydée comme le montre la figure III.23.

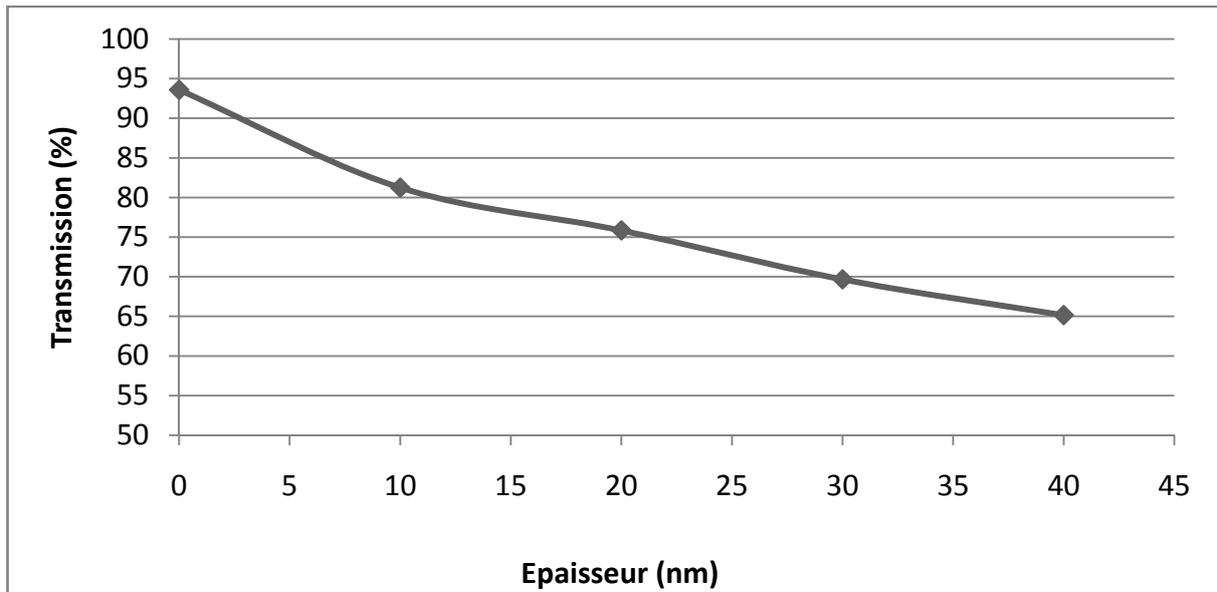


Figure III.23 : transmission de NiOx sur verre en fonction de l'épaisseur pour un dépôt à $P=20W$ et taux de $O_2=2.5\%$.

A partir de ces considérations nous avons réalisé un empilement pour obtenir une capacité MIM, où les armatures de la capacité sont constituées par des bicouches NiOx (20nm) + ITO (300nm). Les conditions de dépôts sous argon et oxygène sont indiquées sur la figure III.24. L'épaisseur d'isolant est toujours de $1\mu m$.

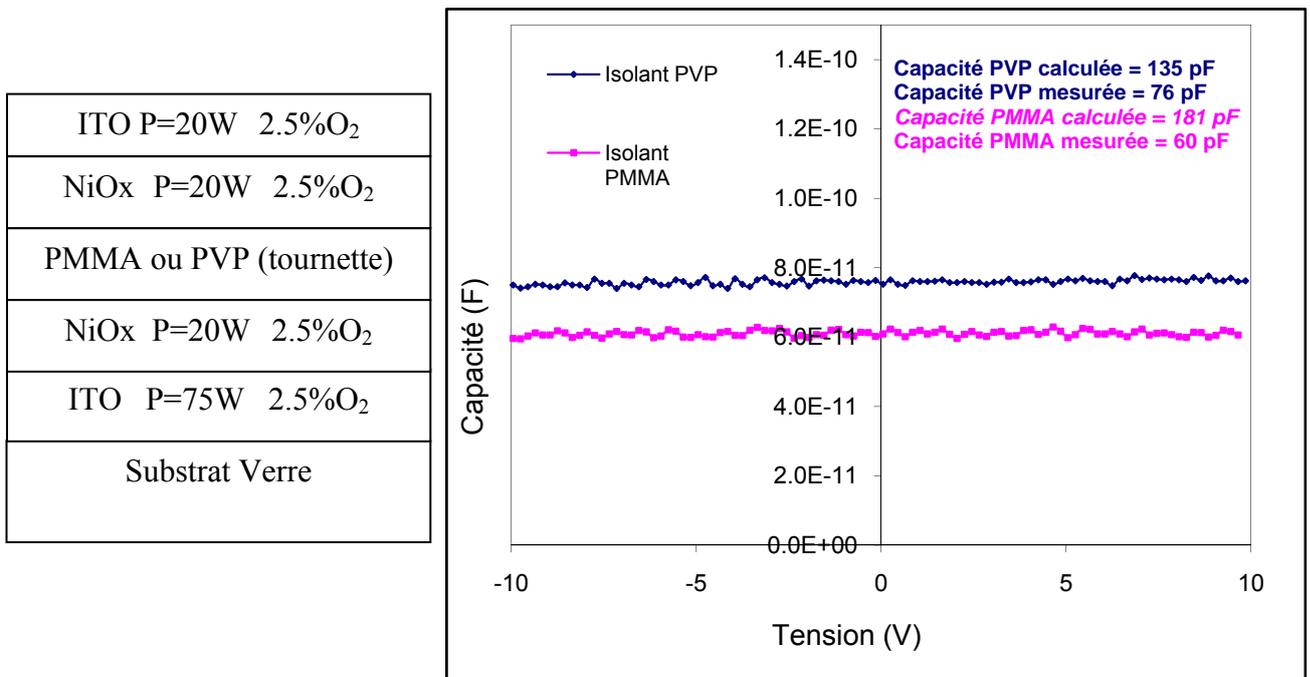


Figure III.24 : Valeur de la capacité ITO/NiO/Polymere (PMMA ou PVP)/NiO/ITO en fonction de la tension. L'empilement et les conditions d'obtention des couches sont précisés.

La mesure de la capacité en fonction de la tension montre que la couche de NiOx n'a pas les effets que pourrait laisser craindre l'ajout d'un semi conducteur dans la capacité (piégeage, accumulation, déplétion...). De plus la capacité calculée est comparable à la capacité mesurée et cela pour les deux types d'isolants (PMMA ou PVP). Le nickel semble limiter, voire supprimer les phénomènes de diffusion de l'étain et de l'indium dans les composés organiques. La couche de NiOx nous permet de supprimer évidemment les problèmes de courts-circuits mais aussi de reproductibilité. Des mesures sommaires de courant de fuite ont été réalisées et ont montré que la résistance électrique des isolants restait de l'ordre de la centaine de M Ω pour des couches de 1 μ m d'épaisseur.

Par spectroscopie nous avons mesuré la transmission en fonction de la longueur d'onde pour différents dépôts (figure III.25). La transmission de la capacité totale est sensiblement diminuée. Aux franges d'interférence d'égale épaisseur près, elle reste cependant de l'ordre de 70%. Même si cette valeur ne peut pas être considérée performante, elle pourrait être hissée vers 80% en accordant du temps à l'optimisation des épaisseurs des couches et du taux d'oxygène.

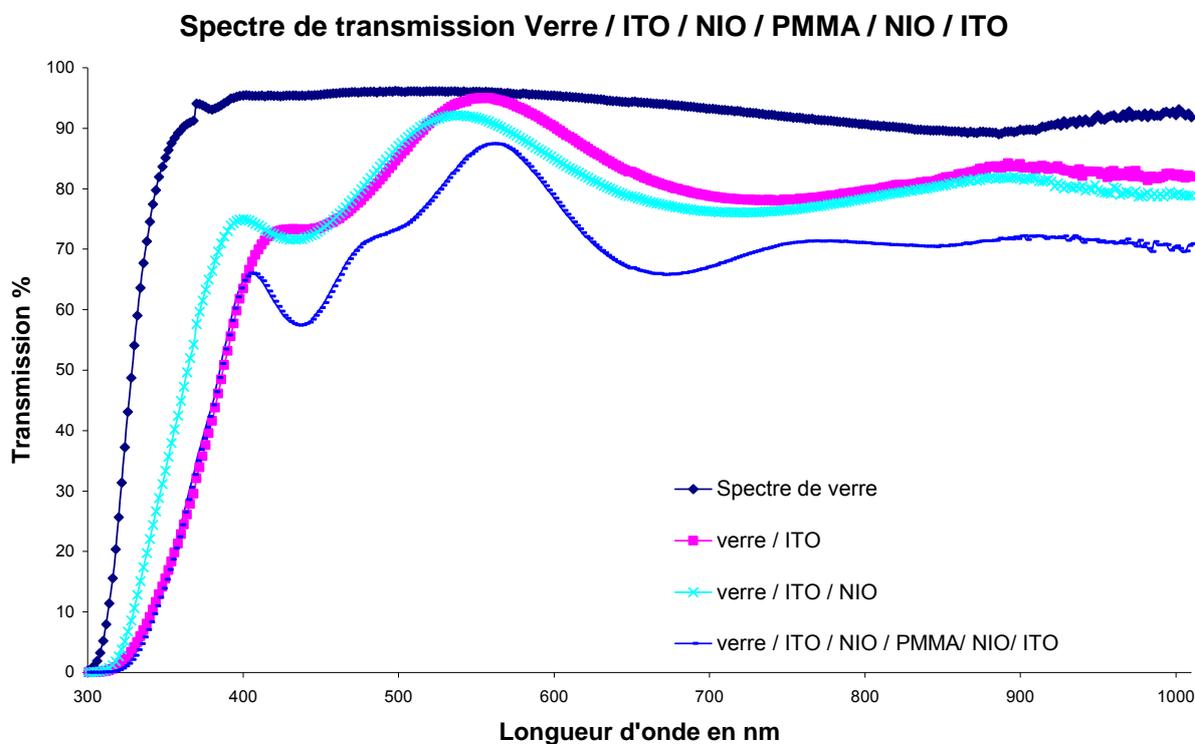


Figure III.25 : transmission optique de la capacité ITO /NIO / PMMA / NIO / ITO en fonction de la longueur d'ond

CHAPITRE IV

**Elaboration et caractérisation
de transistors organiques
Transparents et obtenus par sérigraphie**

CHAPITRE IV

ELABORATION ET CARACTERISATION DE TRANSISTORS ORGANIQUES TRANSPARENTS ET DE TRANSISTORS ORGANIQUES OBTENUS PAR SERIGRAPHIE

Dans ce chapitre nous présentons les caractérisations topologiques ainsi que les mesures électriques reproductibles effectuées sur les transistors organiques que nous avons fabriqués à base d'une couche mince de pentacène. Deux objectifs ont présidé à la fabrication de ces transistors. Le premier est celui de la réalisation d'une électronique transparente sur des supports eux-mêmes transparents en vue d'applications dans le secteur de l'ophtalmologie (électronique dans le verre de lunette ou encore dans les lentilles de contact pour des contrôles de l'indice, de la couleur et, finalement, de la convergence). Le second vise à réduire les coûts de fabrication d'une part et d'autre part à une réalisation sur une grande surface, pouvant être souple, par la mise en œuvre d'une technique d'impression de l'électronique d'un système. La méthode choisie est la sérigraphie.

Les transistors dont toutes les électrodes sont transparentes n'ont pas fait, à notre connaissance, l'objet d'études publiées. De même, existe-t-il très peu de travaux sur la fabrication de transistors mettant en œuvre la sérigraphie. Dans un premier temps, en guise de pré étude de référence, nous présentons les caractéristiques de transistors à base de pentacène dont les électrodes de drain, source et grille sont classiquement en or. La technologie de dépôt de l'or retenue est la pulvérisation magnétron continue. Les résultats de cette première étude seront utilisés à des fins de comparaison pour les études suivantes. La seconde partie sera alors consacrée à la caractérisation de transistors transparents sur substrat rigide (verre) ou polymère souple (poly vinyle carbonate). La troisième et dernière étude sera enfin dédiée à la mise en œuvre de la technique d'impression par sérigraphie.

I. OTFTs AVEC ELECTRODES EN OR.

I.1. Conditions de fabrication des transistors à électrodes en or

De nombreux articles font référence à la réalisation de transistors organiques à base de pentacène. Parmi ceux-ci on peut citer les travaux de J. Puigdollers [129], de K.M. Park [130], R.A. Street [131] ou encore J.M. Nunzi [132] dans lesquels l'isolant de grille est un polymère organique et les contacts de drain et de source sont en or. Pour valider nos bancs de fabrication nous avons réalisé des transistors avec des électrodes en or. Le substrat a été choisi en verre et deux isolants de grille, le PVP et le PMMA.

La structure de transistor retenue dans un premier temps est la structure « bottom contact » car c'est la seule que nous avons pu faire fonctionner avec des électrodes transparentes (électrodes obtenues sous atmosphère oxydante). Ici les contacts sont en fait des bicouches composées de 5 nm de chrome et 100 nm d'or. La couche de chrome a pour effet d'assurer un bon accrochage de la couche d'or sur les polymères. Les électrodes sont obtenues par pulvérisation magnétron statique de cibles métalliques (chrome puis or) dans les conditions suivantes :

- Plasma Argon
- Vide dans l'enceinte : 0,34 Pa
- Puissance délivrée par l'alimentation : 50W
- Surface des cibles : 78,5cm²

C'est le temps de dépôt qui fixe les épaisseurs, sachant que les vitesses de croissance à la puissance de 50W de l'or est de 56nm/mn et celle du chrome de 8,6 nm/mn.

Comme déjà vu au chapitre précédent (test des capacités), la couche d'isolant de grille de 1µm en PMMA est obtenue à la tournette dans les conditions suivantes :

- Vitesse : 4000 tours/mn,
- Accélération : 9000 tours/mn²,
- Temps : 30 s
- Recuit : 30mn à 170°C

Pour produire sur la surface de la grille un film de pentacène présentant une bonne mobilité il faut veiller à garder la surface du diélectrique propre. Dès que le PMMA est

déposé, le substrat est placé sous vide. Le pentacène est ensuite déposé par évaporation thermique. Le pentacène se dépose sous forme des grains monocristallins desquels résulte l'existence de joints de grain. La taille des grains a une influence sur les propriétés électriques de la couche car la mobilité des porteurs de charge est considérablement plus importante à l'intérieur des grains. La taille des grains monocristallins dépend du substrat et des conditions de dépôt [133,134]. En particulier, la vitesse de croissance doit rester faible pour former des grains de grandes tailles et diminuer la densité des joints de grain. Notre évaporateur est équipé d'une balance à quartz permettant de contrôler la vitesse de dépôt. Cette dernière doit être maintenue autour de l'angström par minute pour répondre au souci évoqué précédemment. Nous avons observé par Microscopie à Force Atomique (AFM) les couches de pentacène ainsi obtenues. Rappelons les conditions expérimentales :

- pression dans l'enceinte : 10^{-5} Pa,
- vitesse de dépôt : 0,1nm/s,
- température du substrat : 20°C
- distance nacelle substrat : 27cm

Le pentacène utilisé comme semi conducteur de type p est fourni par la société Sigma-Aldrich. La référence exacte est EC 205-193-7. Il présente une pureté de seulement 97%. Nous l'avons évaporé sans aucune purification préalable, jugeant que les performances en mobilité de porteurs ne pourront qu'être améliorées en atteignant 99,9%, les hautes mobilités n'étant pas, ici, le but recherché. Il existera obligatoirement des défauts dans la couche de pentacène qui seront autant de pièges limitant cette mobilité.

I.2. Caractérisation topologique des couches de pentacène sur PMMA

Les photos de la figure IV.1 montrent que dans la gamme des épaisseurs 10-40 nm les couches sont formées de grains qui ont une forme dendritique. On peut y observer que la croissance du pentacène sur un substrat de pentacène ne se fait pas naturellement couche par couche dans nos conditions expérimentales de dépôt. Les configurations tridimensionnelles sont plus favorables. Les couches se génèrent avant que la couche précédente ait nappé la totalité de la surface. Il en résulte des configurations pyramidales constituées de terrasses nettement observables sur la première image en haut à gauche. Leur hauteur correspond à celle de la cellule cristalline du pentacène, 1.5 nm [135,136]. La conduction électrique a lieu à la base des pyramides, où les terrasses ont une dimension horizontale d'environ 0,5µm. Des

travaux antérieurs, dont certains menés au laboratoire, ont montré que l'épaisseur de la couche conductrice par accumulation peut être estimée à 5nm [137]. En conséquence, il suffit que les trois premières couches soient en contact pour que le transport de charges soit optimum.

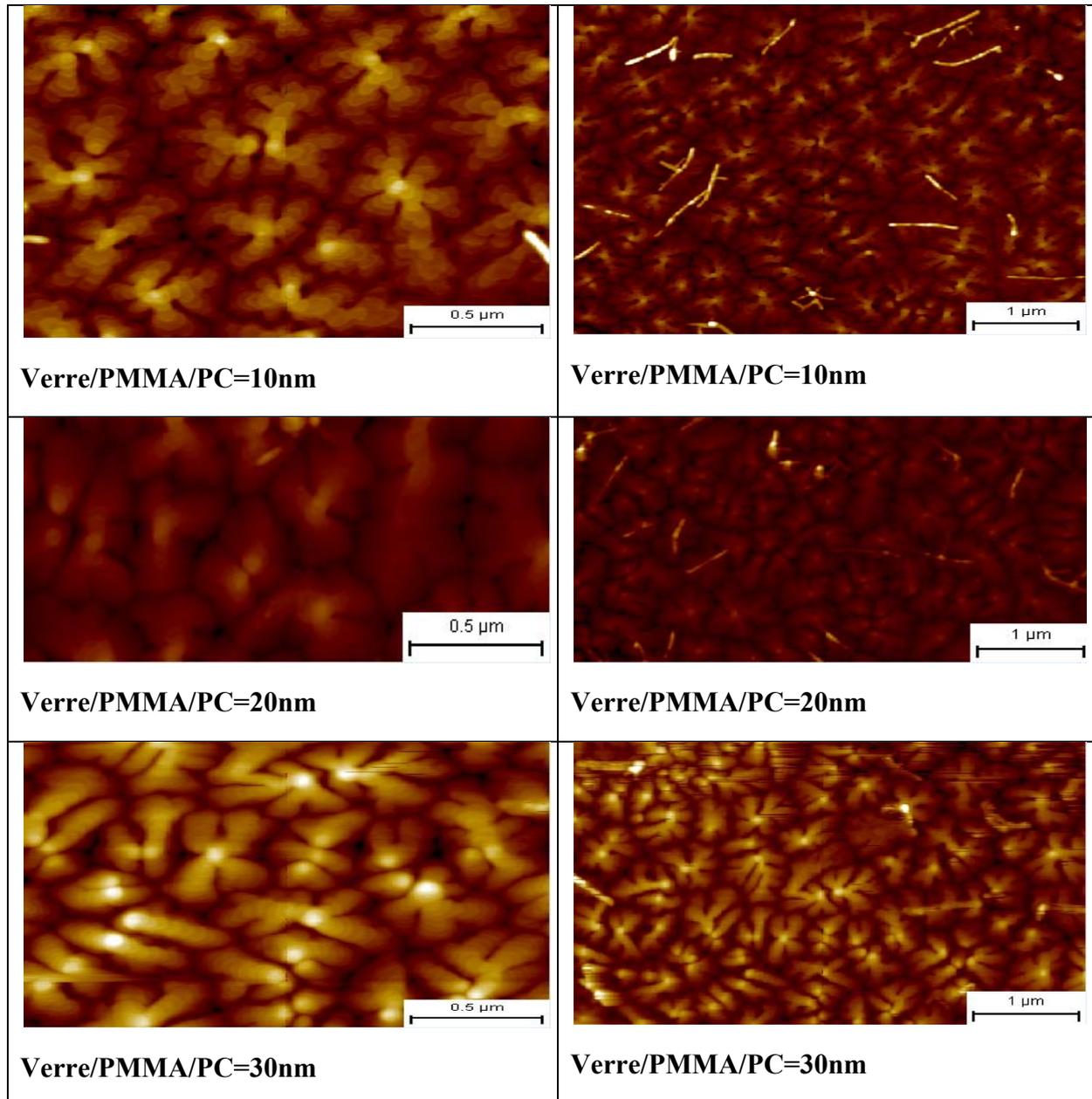


Figure IV.1: Images AFM de pentacène évaporé pour différentes épaisseurs déposés sur l'isolant de grille en PMMA.

La microscopie AFM permet des mesures de rugosité. Sur le tableau IV.1, on constate que la rugosité augmente avec l'épaisseur de pentacène (la hauteur des pyramides croît de 2,5 à 5 nm avec l'épaisseur déposée). Cela tend à montrer qu'il est nécessaire de déposer une

couche d'épaisseur sensiblement supérieure à 5nm pour que les différents grains constituant la couche coalescent sur une épaisseur suffisante pour assurer le transport de charges.

Epaisseur de Pentacene	Rugosité	Rugosité
10 nm	2.43 nm	2.55 nm
20 nm	3.84 nm	4.01 nm
30 nm	4.16 nm	3.97 nm
40 nm	4.90 nm	5.68 nm

Tableau IV.1: rugosité de films de pentacène évaporé suivant l'épaisseur déposée sur l'isolant de grille en PMMA.

I.3. Caractérisation topologique des couches de pentacène sur PVP

Ici le poly(vinyle phénol) (PVP) remplace le PMMA. Comme le montre la figure IV.2 les mêmes cristaux dendritiques sont obtenus avec une taille de grain très comparable. Nous présentons ici les images seulement pour une couche de 20nm. Pour des couches de 10, 25 et 30 nm des images semblables ont été obtenues.

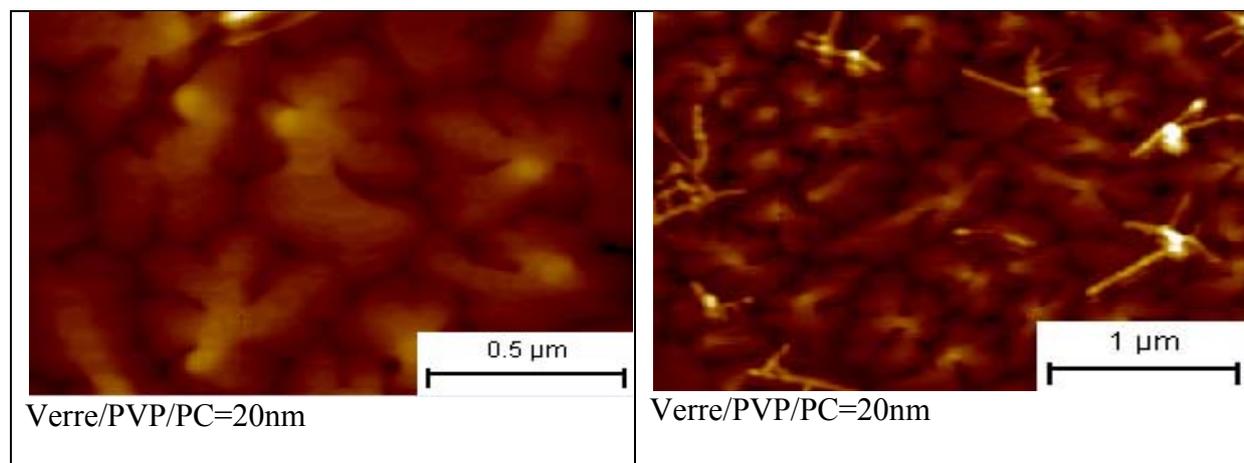


Figure IV.2: Images AFM de pentacène thermiquement évaporé et déposés sur l'isolant de grille en PVP

I.4. I.3 Caractérisations électriques des transistors

Les transistors organiques sont placés dans une boîte noire métallique pour être à l'abri de la lumière, Les caractéristiques électriques sont relevées au moyen d'un testeur sous pointes alimentées par les sources d'un appareil Keithley 4200 (système de caractérisation de composants semi-conducteurs) et d'un Keithley 595 quasistatique CV meter. Les deux systèmes sont connectés entre eux à l'aide d'un câble GPIB. Les liaisons électriques se font

par des câbles triaxiaux. A partir d'un programme gérant le Keithley 4200SCS il est possible de tracer directement les caractéristiques de sortie et de transfert des transistors avec le choix du pas de mesure et du temps entre chaque mesure. On peut aussi mesurer les caractéristiques de sortie et de transfert en balayage aller-retour. Ainsi vérifie-t-on si la caractéristique retour se superpose à celle de l'aller et si un phénomène d'hystérésis existe. Toutes les mesures ont été conduites à l'air libre et à température ambiante.

Les transistors ont été fabriqués suivant la configuration « bottom contact ». La géométrie des contacts en Cr-Au et de la zone où est déposé le pentacène est définie par des masques ouverts (un masque pour la grille, un masque pour le drain et la source et un masque pour le pentacène). Le masque drain-source fixe les dimensions du canal du transistor : sa longueur est $L=200\mu\text{m}$ et sa largeur est $W=2\text{mm}$.

Les caractéristiques de sortie courant-tension (figure IV.3 avec un isolant PMMA et IV.4 pour un isolant PVP) des transistors ont été relevées, selon le principe de fonctionnement. Nous sommes ici dans le cas d'un semi conducteur de type p donc, pour un potentiel négatif constant V_{GS} sur la grille, qui détermine la charge par accumulation dans le canal, nous balayons le potentiel de drain V_{DS} qui donne lieu à un courant I_{DS} à travers le canal. Avec les géométries choisies des variations de tension de drain de 0 à -40V sont suffisantes pour mettre en évidence les deux régimes de fonctionnements.

Dans le cas du PVP, le phénomène d'effet de champ est bien mis en évidence mais les courants sont beaucoup plus petits et la saturation moins prononcée. On pourrait penser que l'origine se trouve dans un courant ohmique I_{Ω} plus important. On verra plus loin qu'il n'en est rien. On peut l'attribuer à l'existence de nombreux pièges présents à l'interface isolant semiconducteur, en raison d'un PVP moins homogène que le PMMA (le PVP a des difficultés à se dissoudre dans l'isopropanol, même au bout de 24h d'agitation).

Sur la figure IV.3 (Isolant PMMA) les courbes sont données pour une épaisseur de pentacène de 30nm. Il apparaît un léger creux vers $V_{DS}=-5\text{V}$ dans le régime linéaire qui peut s'expliquer par deux phénomènes :

- Il doit exister un problème d'injection des porteurs de type p à l'interface chrome/pentacène car le travail de sortie du chrome est un peu faible 4,6eV alors que le contact métal pentacène est ohmique pour des métaux dont le travail de sortie est supérieur à 4,8eV (Cf chapitre 1)

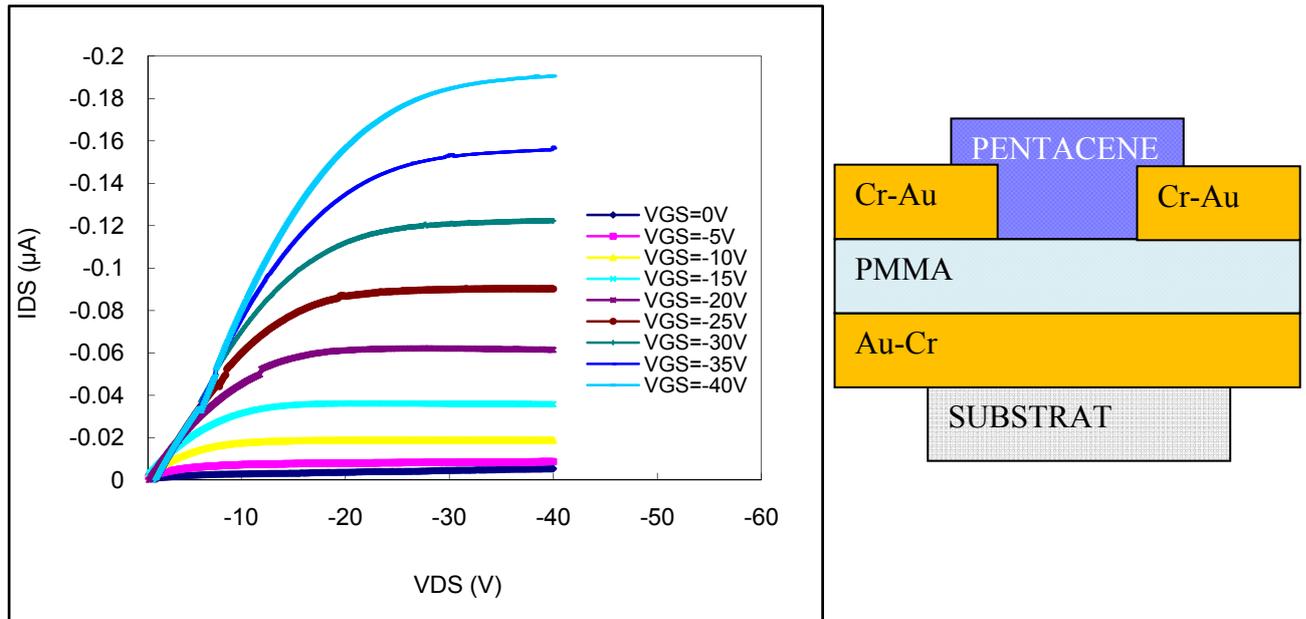


Figure IV.3: Caractéristiques de sortie d'un OTFT et sa structure "bottom contact" avec isolant de grille en PMMA ($w=2mm$, $L=200\mu m$).

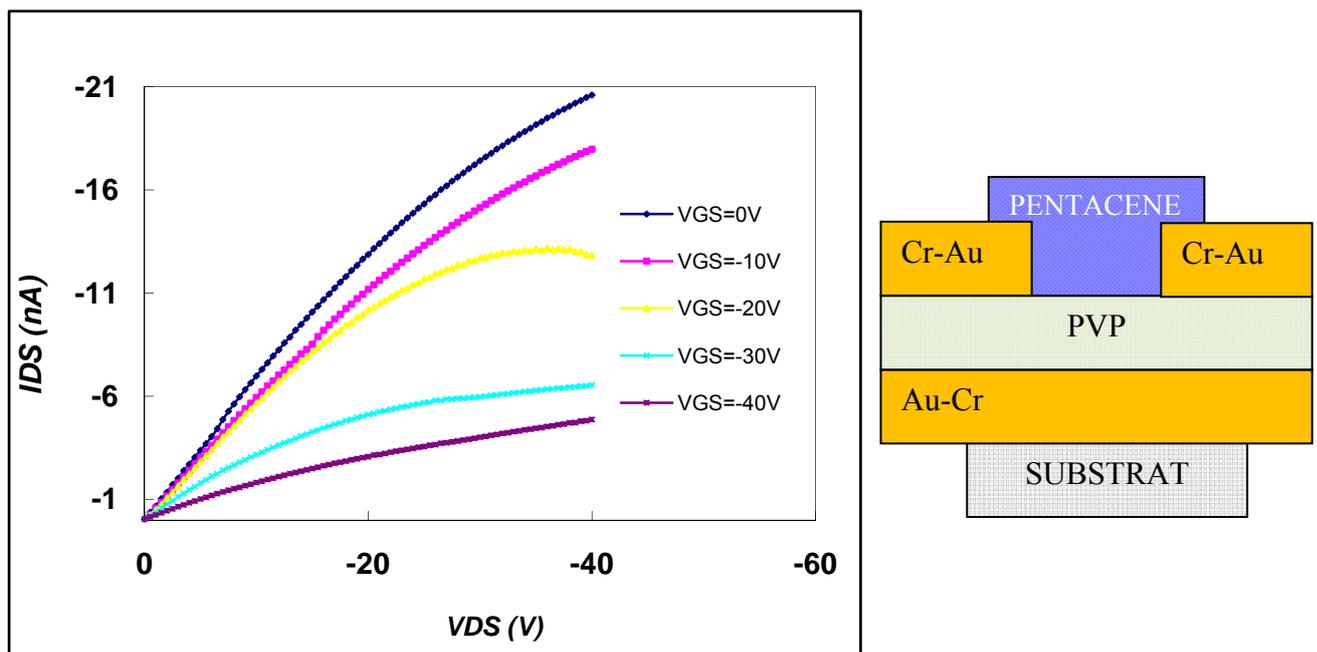


Figure IV.4: Caractéristiques de sortie d'un OTFT et sa structure "bottom contact" avec isolant de grille en PVP ($w=2mm$, $L=200\mu m$).

- L'interface isolant semiconducteur isolant n'est jamais parfaite et il existe toujours des liaisons non saturées susceptibles de piéger des porteurs ; le courant devient maximum quand tous les pièges sont remplis.

Afin de déterminer d'autres paramètres du transistor nous avons tracé, les caractéristiques de transfert ou plutôt $(I_D)^{1/2}=f(V_{GS})$ en régime linéaire et en régime de saturation pour différentes tensions V_{DS} (figure. IV.5 et IV.6)

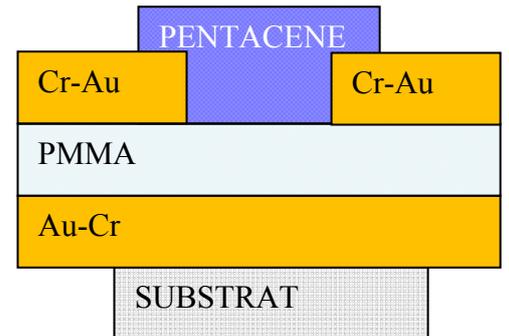
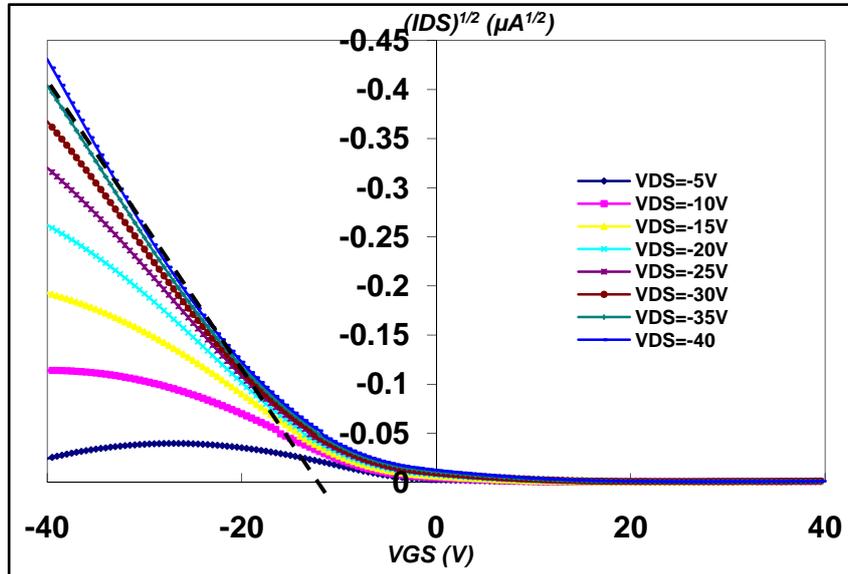


Figure IV.5: Caractéristiques de transferts $(I_{DS})^{1/2}=f(V_{GS})$ pour différents V_{DS} de transistors dont l'isolant de grille est le PMMA.

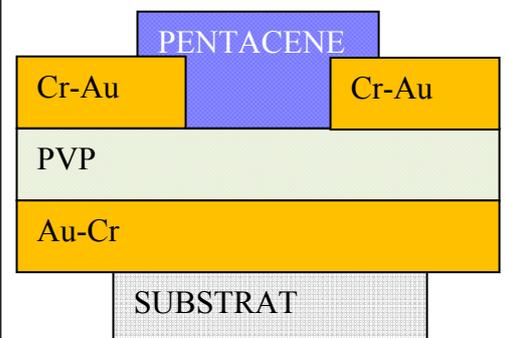
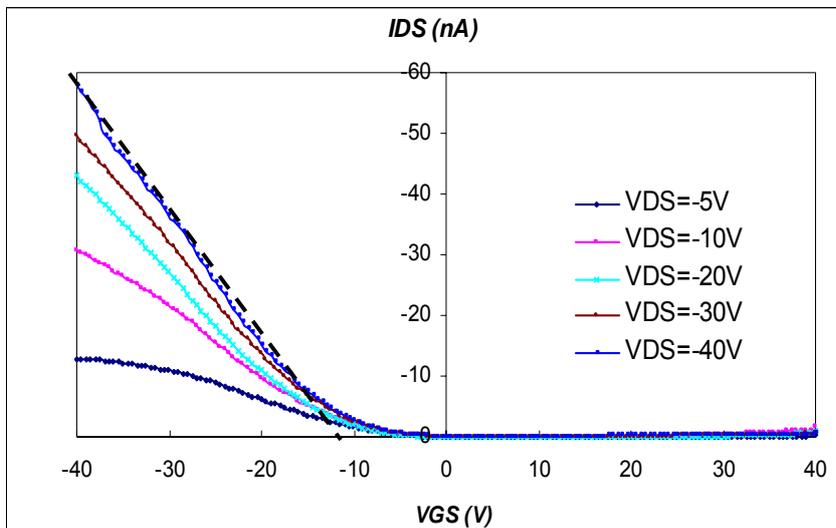


Figure IV.6: Caractéristiques de transferts $(I_{DS})^{1/2}=f(V_{GS})$ pour différents V_{DS} de transistors dont l'isolant de grille est le PVP

Pour V_{GS} négatives nous obtenons une portion de droite à partir de laquelle nous pouvons déterminer la tension de bandes plates V_{FBp} et la mobilité des trous μ_p . Dans le cas

d'un isolant PMMA avec des contacts or et à un V_{DS} de -40V nous avons V_{FBP} peut différent de -12V, et une mobilité calculée (cf tableau 2) de $2.10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V.s}$. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles trouvées dans la littérature dans le cas de technologie plastique sans purification du pentacène. Dans le cas où l'isolant est le PVP, la tension de bande plate, improprement désignée communément tension seuil (il n'existe pas de seuil en régime d'accumulation) est peu différente, mais la mobilité est en gros divisée par 10 dans le cas de cette étude. Nous verrons qu'avec un autre lot de PVP, les résultats sont meilleurs (structure avec des contacts ITO). Nous attribuons cette valeur faible à une mauvaise qualité du PVP et donc de l'interface PVP pentacène.

Permittivité relative PMMA	2,6
Permittivité relative PVP	3,6
Epaisseur des isolants de grille	1 μm
Largeur du canal	W=2mm
Longueur du canal	L=200 μm
Paramètre de dessin	$\gamma=10$

Tableau IV.2 : paramètres utilisés pour calculer les mobilités des transistors.

D'autres paramètres intéressants sont le courant dans le transistor à $V_{GS}=0\text{V}$ (égal à I_{Ω} , le courant ohmique) et le rapport I_{on}/I_{off} . Dans les représentations $I_{DS}=f(V_{GS})$ à $V_{DS}=-40\text{V}$ et $V_{GS}=0\text{V}$ apparaît le courant ohmique qui dans le cas où l'isolant est le PMMA vaut $4,2.10^{-5}\mu\text{A}$. Toujours à $V_{DS}=-40\text{V}$ mais cette fois en régime de saturation c'est-à-dire pour $V_{GS}=-40\text{V}$ le courant vaut (cf figure IV.4) $0,19\mu\text{A}$. On peut ainsi calculer le rapport I_{on}/I_{off} qui vaut environ $4,5.10^3$. Cette valeur, qui peut être considérée comme relativement faible, s'explique par le fait que le pentacène n'est pas purifié, et que les tests sont effectués à l'air libre. Il est probable qu'il existe une conduction par saut entre des états localisés autour du niveau de Fermi produits des défauts (impuretés) dans le pentacène.

Dans le cas du PVP le courant ohmique à $V_{DS}=-40\text{V}$ est de $4,4.10^{-5}\mu\text{A}$ et le courant en régime de saturation à $V_{GS}=-40\text{V}$ est de $0,02\mu\text{A}$. Le rapport I_{on}/I_{off} est cette fois-ci de seulement 450. Le courant ohmique est identique à celui mesuré avec le PMMA (courant dans du pentacène non purifié), par contre le rapport I_{on}/I_{off} est très mauvais du fait des pièges à l'interface isolant semiconducteur.

I.5. Choix de l'épaisseur de pentacène

Pour déterminer le choix de l'épaisseur de pentacène nous disposons de deux paramètres importants qui sont la mobilité des trous et la transparence globale de la structure. Dans ce but, nous avons fabriqué des transistors avec différentes épaisseurs de pentacène et nous en avons mesuré la mobilité. Nous constatons (fig. IV.7) que quelque soit l'isolant utilisé la mobilité atteint un palier maximum quand l'épaisseur de pentacène est supérieure ou égale à 30nm. On peut penser que à partir de cette valeur les joints de grains sont minimisés dans la zone où prend place le transport de charge, et que le système est en équilibre thermodynamique.

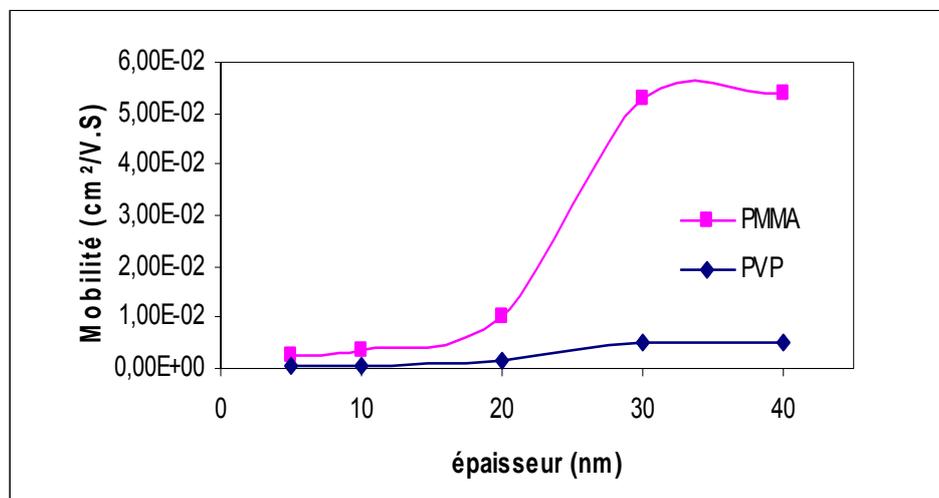


Figure IV.7: Evolution de la mobilité des trous dans le canal des transistors en structure « bottom contact » suivant l'épaisseur de la couche de pentacène.

Sachant que la mobilité des transistors sature quand l'épaisseur de pentacène atteint 30nm et que le but final est de fabriquer des transistors transparents, une étude de transmission de la couche de pentacène en fonction de l'épaisseur (figure IV.7) a été faite. Le pentacène est ici déposé sur un substrat de verre dont la contribution à l'absorption optique de la couche de pentacène a été retirée. On peut visualiser également le spectre du pentacène qui présente son pic d'absorption maximum vers 670nm (fig.IV.8). Si, sur la gamme 400-800 nm, on calcule la moyenne de transmission du pentacène on obtient une valeur de plus de 80% pour une couche d'épaisseur 30nm qui permet d'obtenir des caractéristiques électriques optimales.

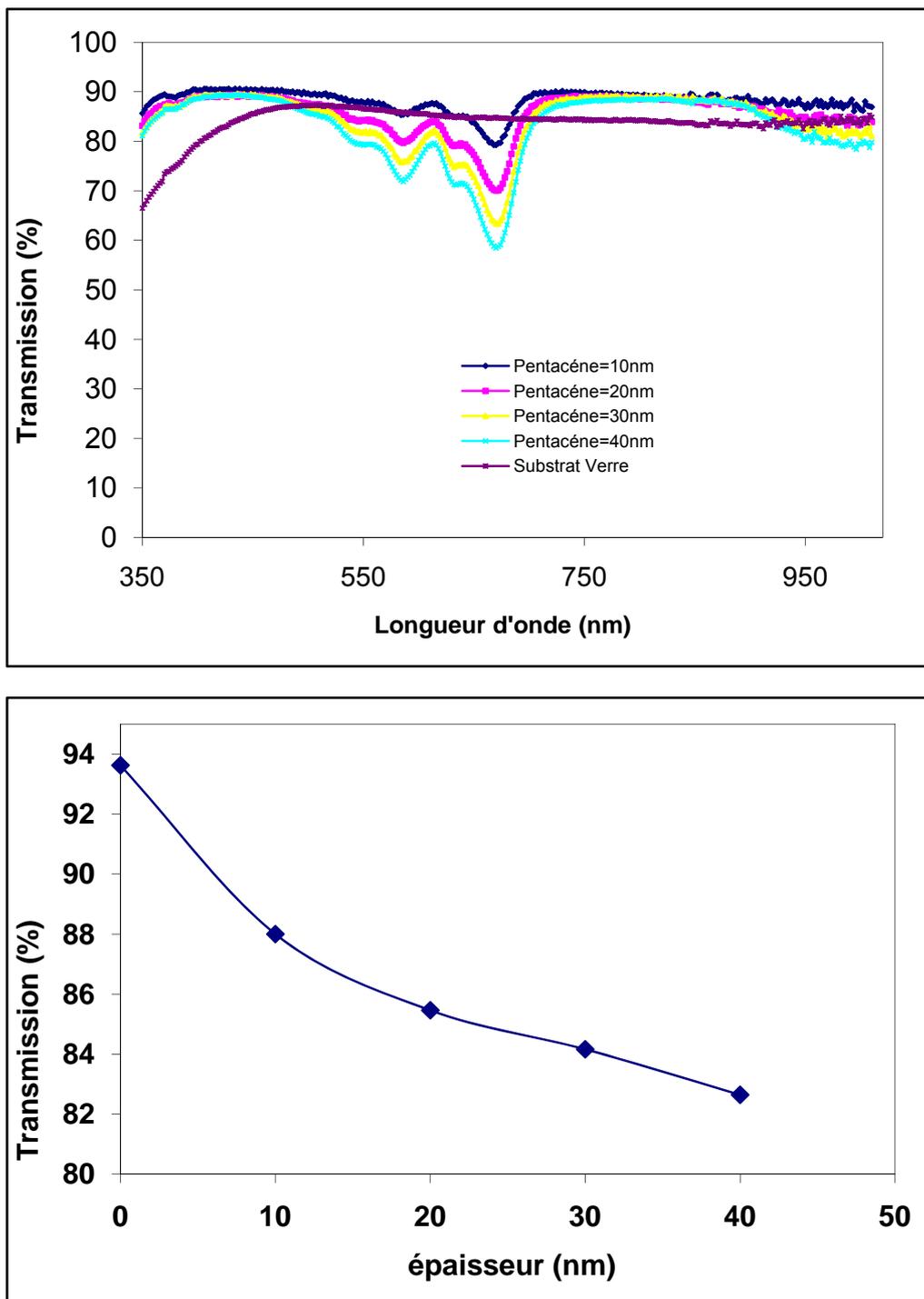


Figure IV.8: Transmission optique des couches de pentacène en fonction de la longueur d'onde pour différentes épaisseurs.

Le tableau IV.3 résume les principaux résultats obtenus dans le cadre de l'étude préliminaire à la fabrication de transistors transparents. A la vue de ces résultats, nous avons choisi de réaliser tous nos transistors avec une couche de pentacène de 30nm

Transmission %	Épaisseur de pentacène (nm)	I_{on} (10^{-9} A) à $V_{GS}=-40V$	I_{off} (10^{-12} A) à $V_{GS}=0V$	Rapport I_{on}/I_{off}	Mobilités en linéaire ($cm^2/V.s$)	Mobilités à saturation ($cm^2/V.s$)	Tension de bandes plates V_{FBp} (V)
92	5	7.7	22	350	2.10^{-4}	4.10^{-4}	-10
88	10	8.7	22	360	$2.7.10^{-4}$	5.10^{-4}	-10
86	20	17.8	32.8	543	$2.77.10^{-4}$	$1.35.10^{-3}$	-12
85	30	21.83	67.65	323	$8.3.10^{-4}$	5.10^{-3}	-12
84	40	14.6	68	300	$1.1.10^{-3}$	$5.1.10^{-3}$	-12

Tableau IV.3 : Effet de l'épaisseur de pentacène sur les caractéristiques des OTFTs.

II. OTFTs AVEC ELECTRODES EN ITO

Au cours de cette étude les contacts de grille et surtout de drain et source sont obtenus par pulvérisation magnétron continue d'oxyde de nickel NiOx et d'oxyde d'indium dopé à l'étain : l'ITO. Rappelons que les couches d'oxyde de nickel peu transparentes agissant comme barrière anti-diffusion ont une épaisseur de 20nm seulement, alors que l'épaisseur de celles d'ITO assurant les contacts est de 200nm.

II.1. Cas ou l'isolant de grille est en PMMA

L'empilement de la structure MIS est le suivant :

- ❖ Substrat : verre.
- ❖ Contact de grille bicouche : ITO (200nm) puis NiOx (20nm) .
- ❖ Isolant de grille : PMMA (1 μ m).
- ❖ Semi conducteur organique : Pentacène (30nm)

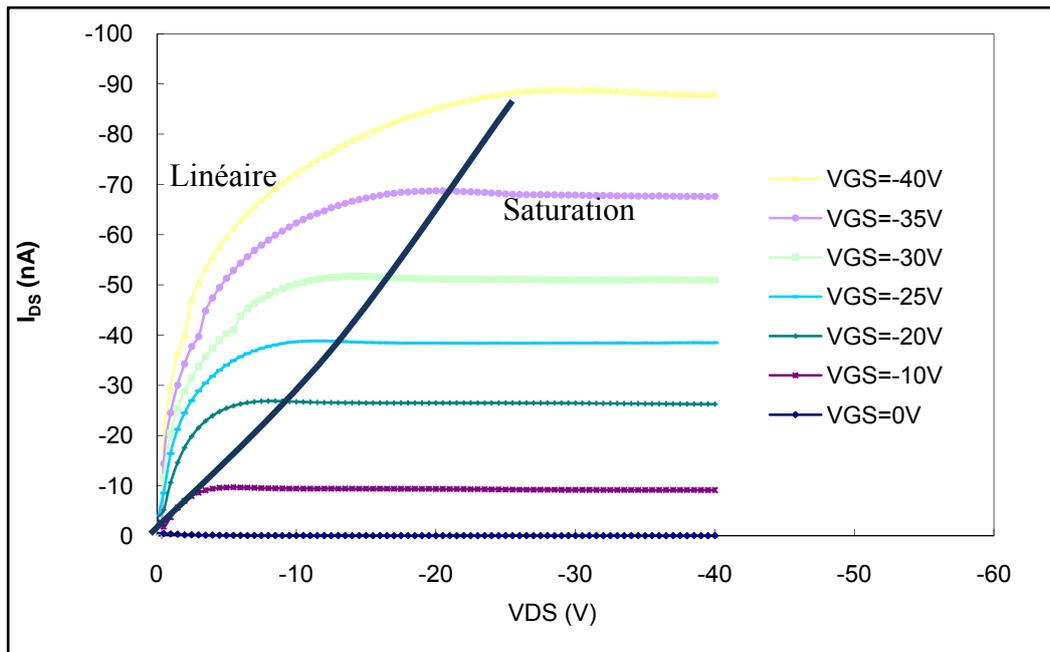


Figure IV.9 : caractéristiques de sortie d'un transistor avec contacts en ITO et isolant PMMA[138]

Lorsque les contacts sont en ITO on retrouve bien les caractéristiques de sortie du transistor MIS (fig. IV.5). La saturation est parfaitement marquée et le régime linéaire est parfaitement linéaire, ce qui laisse à penser que l'injection des trous dans le pentacène avec l'ITO se fait sans aucune barrière de potentiel. Ceci est bien vérifié par la position relative des niveaux de Fermi de l'ITO et du niveau HOMO du pentacène (cf chapitre 1).

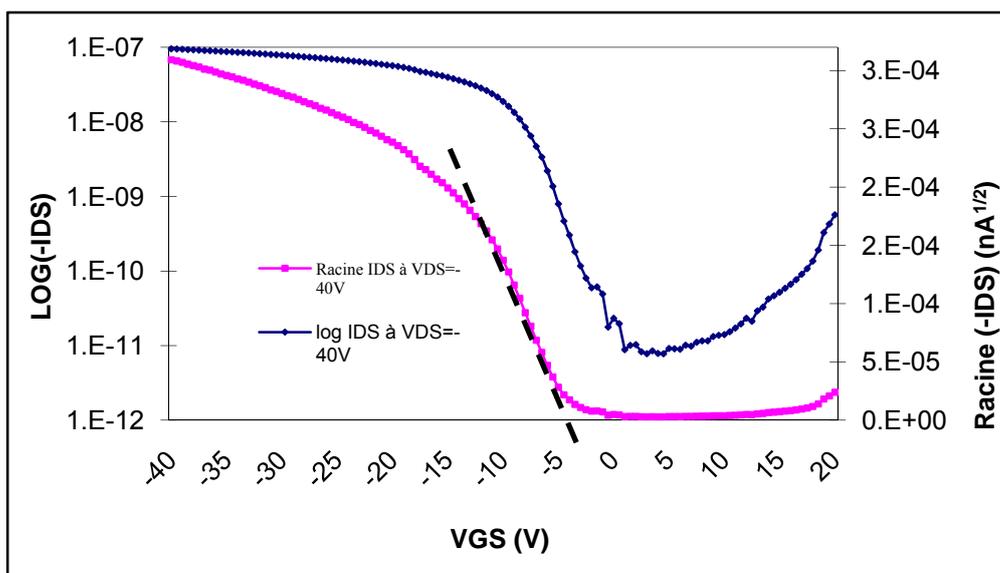


Figure IV.10 : caractéristiques de transfert, $\sqrt{I_{DS}} = f(V_{GS})$ et $\text{Log}(I_{DS}) = f(V_{GS})$ d'un transistor transparent sur substrat verre.

A partir du tracé $\sqrt{I_{DS}} = f(V_{GS})$ (fig.IV.10) la mobilité, en régime de saturation, et la tension de bande plate V_{FB} sont déterminées. Pour la courbe à $V_{DS} = -40V$ la mobilité vaut $5.10^{-2} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$. On retrouve rigoureusement la même valeur que dans le cas où les contacts sont en or. La tension de bandes plates par contre ne vaut plus que $-4V$, ce qui est plutôt positif si on veut réaliser des dispositifs basse tension et qui s'explique par le changement de couple (Métal, Semi-conducteur)

Sur la même figure IV.10, pour calculer le rapport I_{on}/I_{off} , nous avons tracé la courbe Log (I_{DS}) en fonction de V_{GS} . On y voit clairement que, à $V_{DS} = -40V$, $I_{on} = 10^{-7}A$, pour $V_{GS} = -40V$ et que $I_{off} = 10^{-11}A$ pour $V_{GS} = 0V$. Le rapport I_{on}/I_{off} est sur ce transistor de 10^4 , ce qui est correcte mais en revanche malheureusement pas toujours reproductible. Le résultat final sur cette caractéristique dépend de la qualité de l'interface isolant/semiconducteur mais aussi du lot de pentacène utilisé et de l'histoire de ce lot qui est resté plus ou moins longtemps à l'air libre ou sous atmosphère contrôlée. On peut signaler qu' Aldrich, depuis deux ans, ne donne plus de valeur de pureté pour ses lots de pentacène.

II.2. Cas ou l'isolant de grille est en PVP

Les structures sont géométriquement identiques à celles étudiées avec le PMMA. La permittivité relative du PVP est plus grande que celle du PMMA (3,6 au lieu de 2,6). Ici les résultats présentés sont obtenus avec une nouvelle dissolution de PVP dans de l'isopropanol pur à 99,9%

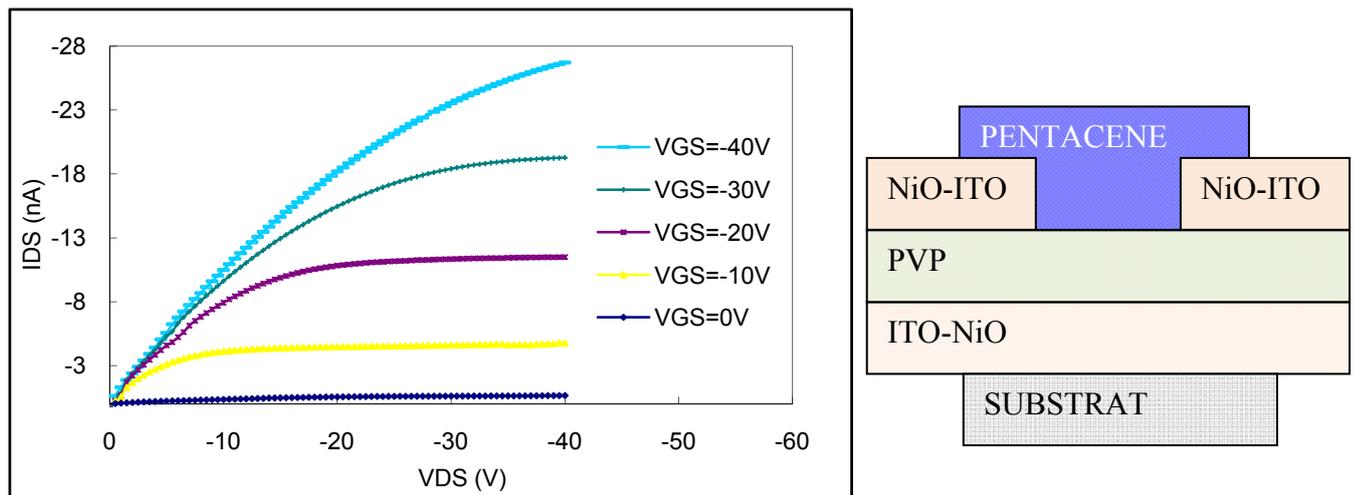


Figure IV.11: caractéristiques de sorties d'un transistor avec contacts en ITO et isolant PVP.

Avec l'isolant PVP, nous constatons (fig.IV.11) que la saturation est moins marquée malgré des courants de drain 3 fois moins importants. Avec une permittivité relative plus

grande on aurait pu espérer une meilleure accumulation de charges dans le pentacène du fait d'un champ électrique dans l'isolant plus important. Comme déjà dit le PVP malgré beaucoup de précautions n'est pas parfaitement homogène et nous pensons qu'il existe des charges piégées non seulement aux interfaces mais aussi éventuellement dans le volume de PVP. Comme la permittivité est plus forte et que le matériau est peu homogène on pense aussi à des problèmes de courant de fuite dans le PVP, des courants de l'ordre de 10^{-15} A sont relevés au niveau de la grille mais on ne peut pas dire s'ils sont significatifs, car dans le cas du PMMA on relève des courants semblables.

La mobilité dans cette structure est alors seulement de l'ordre de $5.10^{-3} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et le rapport $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}=10^3$. Un ordre de grandeur est perdu sur ces paramètres du fait de l'utilisation du PVP. Une étude menée par G.-W. Kang et al [139] montre que le transistor avec l'isolant de grille PVP a une mobilité d'effet de champs plus importante que celle obtenue avec le transistor à isolant de grille PMMA. On ne connaît pas par contre le fournisseur ni donc les caractéristiques chimiques du polymère en termes de poids moléculaire et de pureté. Il est probable que le PVP utilisé par Kang soit plus pur que le nôtre.

II.3. Récapitulatif PMMA- PVP

D'après les résultats que nous avons présentés nous résumons dans le tableau IV.4 les différents paramètres obtenus pour des transistors en structure BOTTOM CONTACT avec deux types de contact électrique.

Grille, Drain et Source	Isolant de grille	IDS max (nA)	μ_{lin} ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	μ_{sat} ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$	VFB (V)
ITO-NIO	PMMA	90	$3.8.10^{-2}$	$5.3.10^{-2}$	10^4	-4
Au-Cr	PMMA	200	$2.5.10^{-2}$	3.10^{-1}	5.10^3	-12
ITO-NIO	PVP	28	$8.3.10^{-4}$	$5.3.10^{-3}$	1000	-3
Au-Cr	PVP	21	3.10^{-3}	5.10^{-3}	450	-12

Tableau IV.4: paramètres des transistors en structure BOTTOM CONTACT avec deux types de contact (NIO - ITO et Cr - Au).

On peut dire que globalement :

- Les mobilités sont supérieures à $5.10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ avec un isolant PMMA et sont seulement de $5.10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ avec un isolant PVP .
- Les mobilités dépendent de l'interface isolant semi conducteur
- Les tensions de seuil ou de bandes plates dépendent du couple métal semi-conducteur.
- Les courants en régime de saturation sont plus importants (pratiquement un ordre de grandeur) avec le PMMA, alors que la topologie des couches de pentacène est identique sur le PMMA et le PVP. On conclue à des problèmes d'interface.
- A propos du rapport $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$, le courant ohmique (I_{off}) est fonction du pentacène c'est-à-dire du lot utilisé et de son histoire. Le courant I_{off} est fonction de l'interface isolant semi-conducteur et aussi des contacts (les contacts en or sont moins résistifs que ceux en ITO).

II.4. OTFTs avec deux couches d'isolant

Pour évaluer l'effet de l'interface PMMA/pentacène et PVP/pentacène nous avons fabriqué des transistors avec deux couches d'isolant. C'est-à-dire avec $0,5\mu\text{m}$ de PMMA et $0,5\mu\text{m}$ de PVP, ceci est possible car les solvants du PVP et du PMMA sont différents. On peut alors, soit déposer le PMMA en premier, soit déposer le PVP en premier.

Dans le cas où le PMMA est en contact avec le pentacène on obtient les caractéristiques de la figure IV-12 desquelles on extrait (tableau IV.5) une mobilité de $1,5.10^{-2} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (dans la mesure où on considère que dans le cas de diélectriques bicouches la capacité équivalente est celle de deux capacités en série).

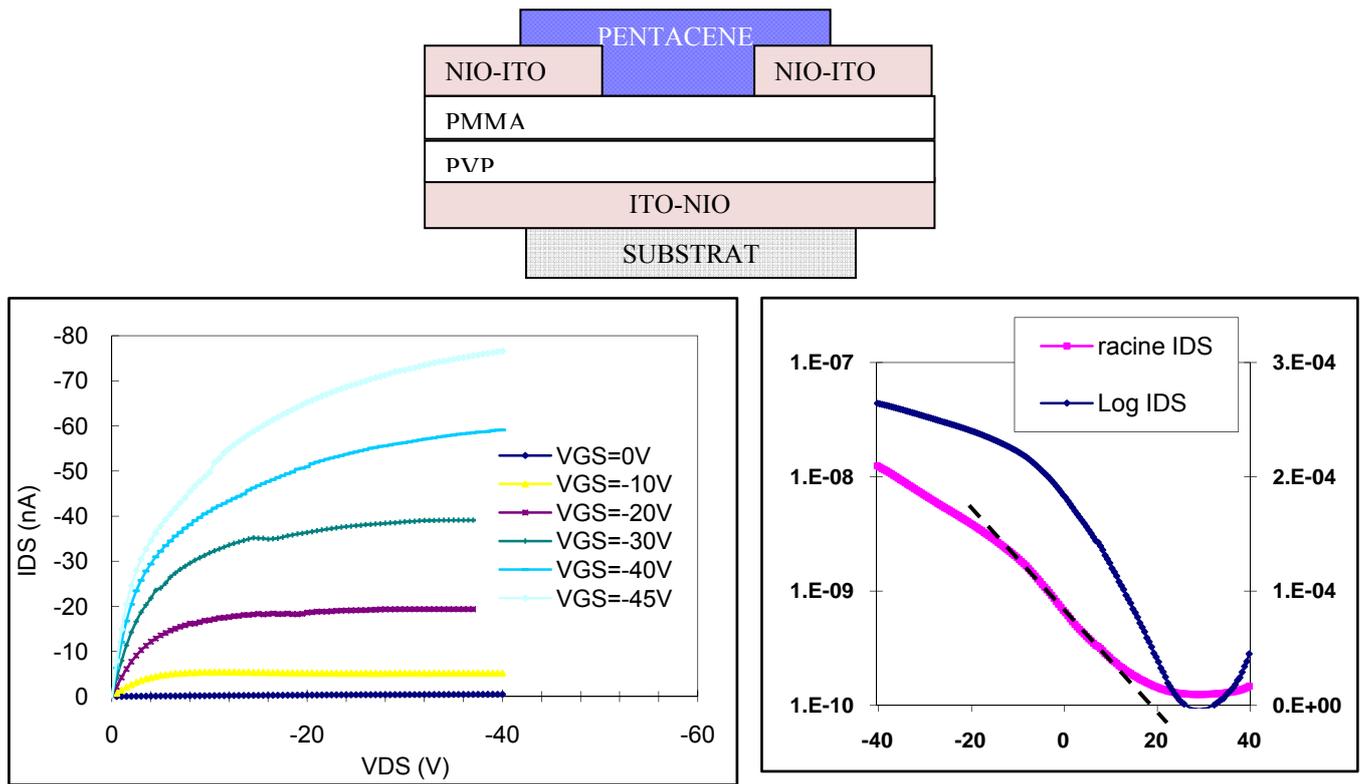


Figure IV.12: caractéristiques de transfert $I_{DS} = f(V_{GS})$ et de sortie $I_{DS} = f(V_{DS})$ isolant de grille bicouche : empilement PVP/PMMA/Pentacène(Pc) [140].

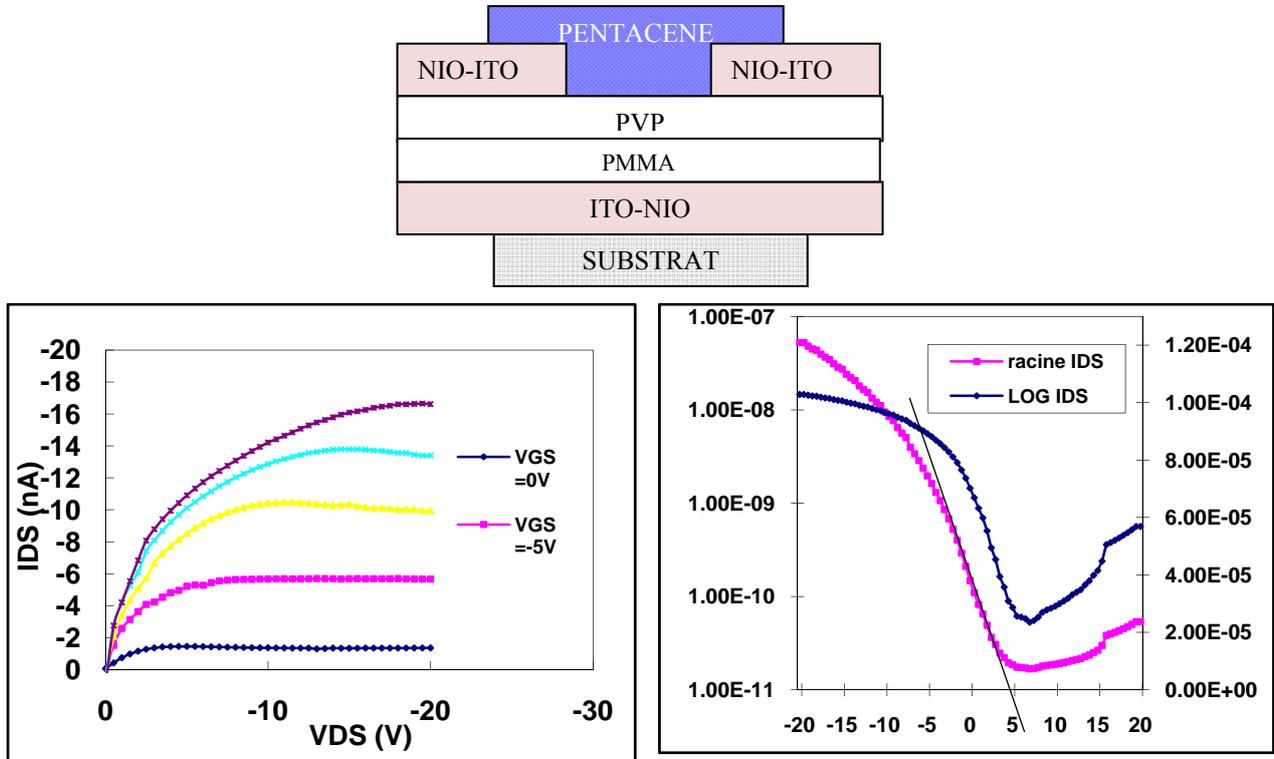


Figure IV.13: caractéristiques de transfert $I_{DS} = f(V_{GS})$ et de sortie $I_{DS} = f(V_{DS})$ isolant de grille bicouche : empilement PVP/PMMA/Pentacène(Pc).

Dans le cas où le PVP est en contact avec le pentacène on obtient les caractéristiques de la figure IV-13, desquelles on extrait une mobilité de $4.10^{-3} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$. Le tableau récapitulatif IV.5, appelle les commentaires suivants :

- Les faibles mobilités sont toujours rencontrées quand le pentacène est déposé sur le PVP. Le PVP que nous utilisons est d'une qualité qui convient mal à la fabrication de transistors.
- L'interface PVP/pentacène présente davantage de pièges que celle de PMMA/pentacène.
- Le décalage de la bande plate résulte probablement de la présence de charges parasites à l'interface PVP/PMMA. Lors des tests, les caractéristiques, courant tension de sorties ont été tracées avant les caractéristiques de transfert.
- Dans les structures à deux couches d'isolant, la présence de charges parasites à l'interface de ces isolants peut être mise à profit pour la fabrication de mémoires électriquement effaçables.
- L'interface PVP/pentacène présente une densité de pièges supérieure à celle de l'interface PMMA/pentacène.

Isolant de grille	I_{DSmax} (nA)	μ_{lin} ($\text{cm}^2.V^{-1}.S^{-1}$)	μ_{sat} ($\text{cm}^2.V^{-1}.S^{-1}$)	V_{FB} (V)	I_{on}/I_{off}
PMMA/Pc	90	$3,8.10^{-2}$	$5,3.10^{-2}$	-4	10^4
PVP/Pc	28	$8,3.10^{-4}$	$5,3.10^{-3}$	-3	3.10^2
PVP/PMMA/Pc	80	10^{-2}	$1,5.10^{-2}$	17	$4,7.10^2$
PMMA/PVP/Pc	20	10^{-3}	4.10^{-3}	5	$2,8.10^2$

Tableau IV.5: Tableau récapitulatif des caractéristiques des transistors en fonction de la nature des isolants de grille.

III. OTFTs TRANSPARENTS SUR SUPPORT PLASTIQUE

Au chapitre III nous avons exposé la possibilité de déposer l'ITO sur des surfaces polymères. Les résultats des paragraphes précédents montrent que l'on peut avec succès fabriquer des transistors où les contacts de drain et de source en ITO sont pulvérisés sur du PMMA et du PVP c'est-à-dire des polymères. Pour achever cette étude sur la réalisation de

transistors transparents nous avons fabriqué des transistors sur un substrat souple, le PET (Poly Ethylène Téréphtalate). L'isolant de grille utilisé est le PVP, car il donne dans ce cas particulier de meilleurs résultats. Comme d'habitude nous avons testé électriquement ces transistors. Nous avons obtenu des caractéristiques très comparables à celles relevées avec des substrats en verre (fig.IV.14). La mobilité calculée est de $5.10^{-3} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, la tension de bandes plates voisine de 0V et le rapport I_{on}/I_{off} est de 4.10^2 . Par contre, dès que nous avons essayé de déformer le transistor (enroulement du PET sur un tube) l'ITO craquelle et les transistors cessent de fonctionner. Des testes identiques ont été réalisés avec succès par Aumeur El Amrani lors de sa thèse mais les transistors au pentacène avaient été obtenus avec des contacts en or [141].

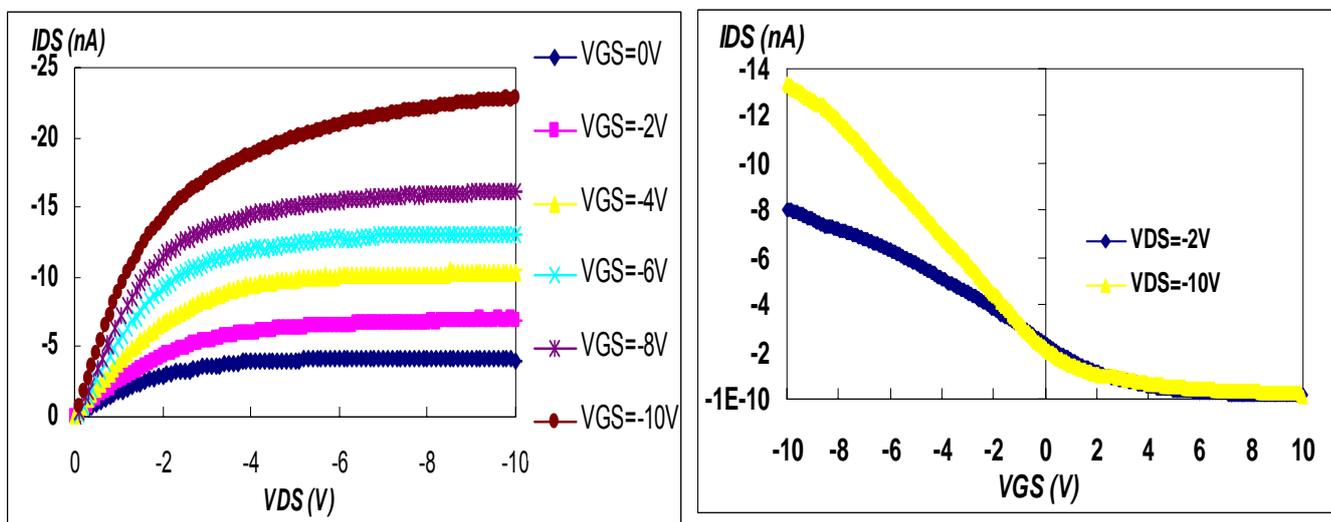


Figure IV.14: caractéristiques de transfert $I_{DS} = f(V_{GS})$ et de sortie $I_{DS} = f(V_{DS})$ pour un transistor réalisé sur substrat souple. isolant de grille est le PVP .

IV. FABRICATION ET CARATERISATION DES TRANSISTORS TOP CONTACT.

Le pentacène, comme généralement tous les semi-conducteurs organiques, est relativement sensible à l'oxydation. Il nous a été impossible d'obtenir des transistors avec des contacts en ITO pulvérisé en atmosphère oxydante sur des couches de pentacène. Nous n'avons donc pas de structure « Top Contact » transparentes.

Cependant, il a été démontré que la configuration « top contact » était souvent la plus performante [142,143]. Pourtant, c'est la configuration « bottom contact » qui est la plus utilisée. L'une des raisons de ce choix concerne la longueur du canal. En effet, le dépôt de la couche active organique sur l'isolant ne permet pas de réaliser les contacts de source et de drain par photolithographie. Ceux-ci sont évaporés sous vide à travers un masque mécanique, ce qui limite la miniaturisation des dispositifs (avec cette technique, la longueur du canal descend rarement en dessous de 40 à 50 μm). La configuration « bottom contact » permet également de minimiser la couche active. D'autre part, dans une telle structure, le dépôt de la couche organique est réalisé en dernier. L'avantage est que la couche organique ne subit aucun traitement qui pourrait la détériorer. L'inconvénient, par contre, est le risque d'obtenir de mauvais contacts entre le film organique et les électrodes de source et de drain car la zone d'injection des porteurs est limitée en épaisseur à l'épaisseur du canal conducteur.

A partir de ces considérations et par curiosité scientifique, nous avons réalisé des transistors en structure « top contact » avec les contacts de drain et source en or. A des fins de comparaison les dimensions du transistor (longueur et largeur du canal, épaisseur de l'isolant, épaisseur du pentacène...) sont les mêmes que celles utilisées dans le cas des structures « bottom contact ». Les caractéristiques électriques sont représentées sur la figure 15.

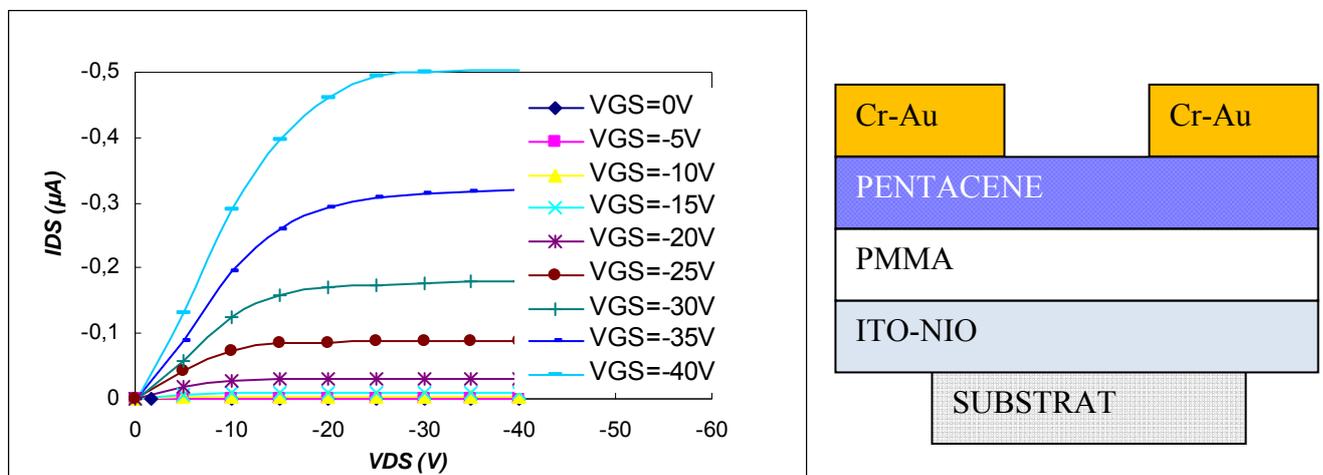


Figure IV.15: Caractéristiques de sortie d'un transistor TOP CONTACT

A partir des caractéristiques électriques (figure IV.10) on voit immédiatement que le courant de saturation est de 500nA. Nous avons extrait une mobilité des porteurs de $9,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, un rapport Ion/Off de $2,5 \cdot 10^3$ et une tension seuil de -3V. Si on compare avec le même transistor en structure « bottom contact » on voit que la grosse

différence est dans le fait que le courant de drain est plus important. On peut en déduire que l'injection des porteurs y est plus facile que dans la structure « Top contact ».

V. FABRICATION D'OTFTs PAR SERIGRAPHIE.

V.1. Conditions générales de fabrication

Nous présentons dans cette partie la mise en œuvre de la sérigraphie pour le dépôt des électrodes de grille, source et drain et de l'isolant de grille sur un substrat souple et transparent. La machine utilisée est une machine de sérigraphie manuelle fabriquée spécifiquement par la société GEMIDO.

Comme substrat, nous avons utilisé le PPC (Poly (Phthalate Carbonate)). Ce substrat fourni par la firme SABIC Innovative Plastic (anciennement G.E. plastic) sous le nom commercial de Lexan est un polymère qui résiste parfaitement à des températures de l'ordre de 170°C. Au-delà, il faut savoir que c'est un thermo plastique. Il est utilisé pour réaliser des moulages par injection à 300°C. Pour information le poly(phtalate carbonate) est utilisé dans la fabrication de transparents pour photocopieurs et imprimantes laser.

Pour les contacts électriques, nous avons utilisé deux encres conductrices commerciales et formulées pour la sérigraphie :

- Une résine chargée à l'argent commercialisée par la société DUPONT sous la référence "9145 conductor".
- Un PEDOT/PSS de chez H.C. Stark dont la dénomination commerciale est CLEVIOS™,SV3.

L'isolant de grille retenu est le PMMA déjà utilisé précédemment, le PVP n'ayant pas donné de résultat satisfaisant.

La sérigraphie nécessite des quantités importantes de résine. Dans cette étude nous n'avons pas jugé bon de tester des polymères conducteurs solubles et donc « normalement » imprimables. Nous avons utilisé à nouveau du pentacène déposé par évaporation thermique.

V.2. Fabrication des écrans de sérigraphie

Nous rappelons que le procédé de sérigraphie consiste à reporter sur un substrat un motif, dont le dessin est sur un écran constitué d'un tamis. Les parties non imprimantes du tamis sont obturées par un photopolymère (cf chapitre II, & I.2.6)

Le premier pont est la définition de la géométrie des zones ouvertes de tamis pour les différentes couches à déposer. Pour fabriquer un transistor, quatre tamis sont nécessaires (fig.IV.16). Dans la structure bottom contact apparaissent ainsi dans l'ordre:

- Un tamis pour les grilles
- Un tamis pour l'isolant de grille
- Un tamis pour les contacts de drain et de source
- Un tamis pour le semi-conducteur organique.

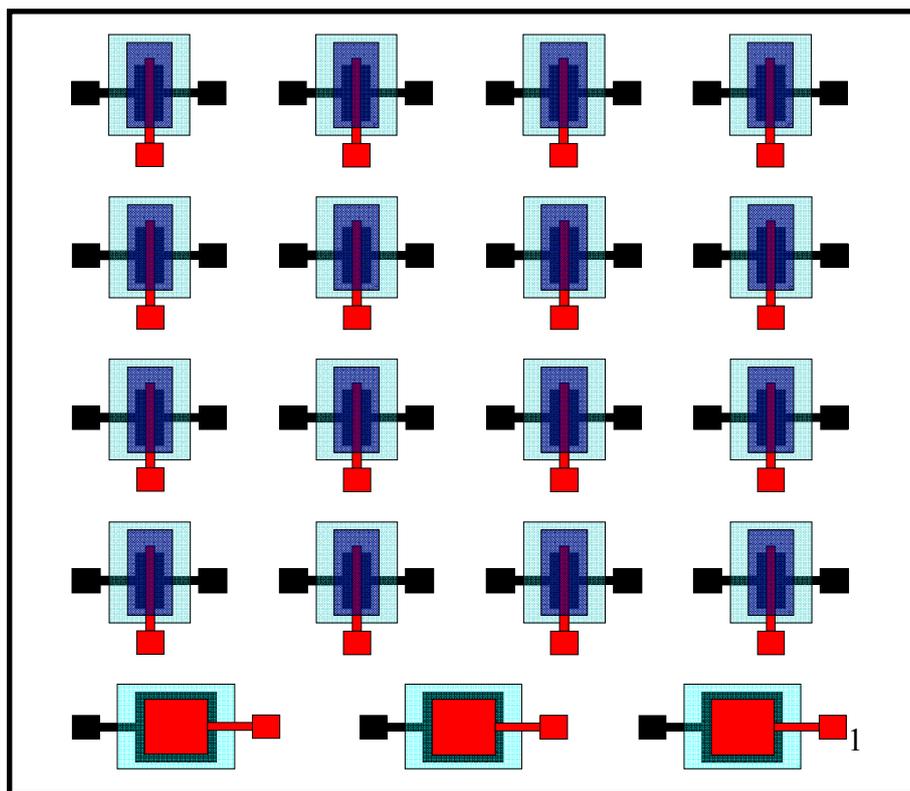


Figure IV.16 : schéma des différents niveaux de masque pour la réalisation de 16 transistors et trois capacités. En rouge : niveau de grille ; en bleu clair : les ouvertures pour l'isolant de grille ; en noir le niveau de drain+source ; en bleu foncé : les ouvertures pour le semi conducteur organique .

Les écrans ont été fournis par la société DEK à partir de schéma de masques dessinés sous le logiciel Autocad (fig. IV.17) compatible avec leur machine qui fabrique les masques. On a ainsi acquis un jeu d'écrans sur lesquels sont définies les géométries des transistors avec différentes longueurs de canal ($200\mu\text{m}$, $150\mu\text{m}$, $100\mu\text{m}$ et $40\mu\text{m}$), la largeur du canal est, pour tout les transistors, fixée à $W = 1,5\text{mm}$.

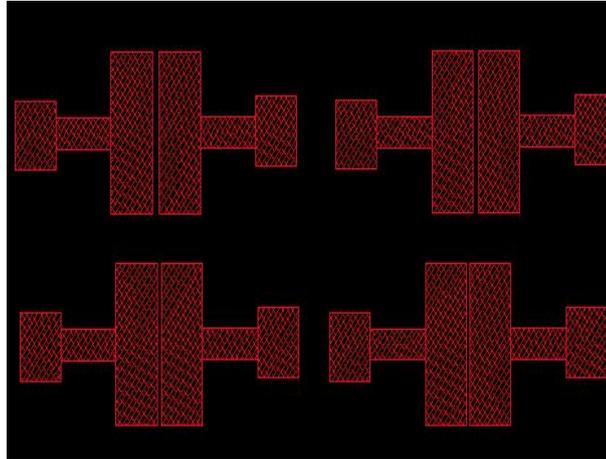


Figure IV.17 : Vue agrandie des zones ouvertes du tamis définissant les électrodes de source et de drain.

V.3. Choix et ajustement des paramètres d'impression

La sérigraphie est connue pour présenter une résolution géométrique assez faible. Nous avons donc optimisé les paramètres d'impression pour obtenir une bonne résolution.

Lors du passage de la racle, la zone qui s'imprime correspond à la zone de contact entre le substrat et le tamis. Une bonne résolution nécessite que la zone soit la plus petite possible. Pour minimiser cette zone nous avons utilisé des racles triangulaires, les plus dures fournies par le fabricant de la machine de sérigraphie.

Nous avons ensuite procédé à une étude de la distance entre l'écran de sérigraphie et le substrat à imprimer avant le passage de la racle. Pour cela nous avons contrôlé la longueur des canaux drain source des transistors imprimés en fonction de la distance écran substrat. Nous avons obtenu dans le cas de l'encre à base de particules d'argent les résultats du tableau IV.6 à partir de photos comme celles représentées sur la figure IV.18. On constate que l'encre a tendance à s'étaler au delà des limites des fenêtres ouvertes dans l'écran de sérigraphie. Pour une distance tamis substrat comprise entre $1,5\text{mm}$ et 2mm on a un étalement de l'encre sur une distance de 60 à $75\mu\text{m}$ en dehors des bords du masque.

Longueur des canaux sur l'écran (μm)	Longueur des canaux sur le substrat (μm)	Distance entre le substrat et l'écran (mm)
40 - 100 - 150 - 200	0 - 0 - 40 - 85	0
40 - 100 - 150 - 200	0 - 21 - 45 - 58	0.5
40 - 100 - 150 - 200	0 - 40 - 60 - 100	1
40 - 100 - 150 - 200	0 - 40 - 80 - 125	1.5
40 - 100 - 150 - 200	0 - 39 - 85 - 120	2
40 - 100 - 150 - 200	0 - 0 - 0 - 0	2.5

Tableau IV.6 : Comparaison entre la longueur du motif définissant le canal dans le tamis et cette longueur reportée sur le substrat [144].

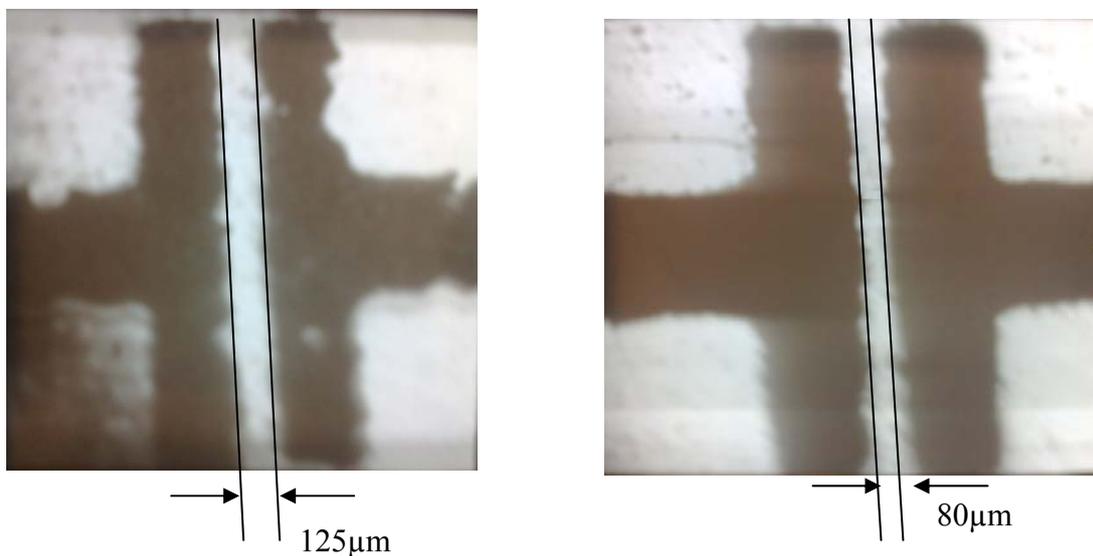


Figure IV.18 : images relevées pour déterminer la longueur du canal et l'étalement de l'encre sur le substrat [145].

V.4. Caractéristiques électriques de transistors réalisés en utilisant la technique de sérigraphie [146 , 147].

Nous avons montré, qu'en optimisant les paramètres de dépôt des électrodes, il est possible de fabriquer des transistors dont la longueur du canal est de 40 μm . Nous avons choisi de réaliser ces transistors dans la structure "top contact" car elle autorise, en principe, des courants de drain I_{DS} meilleurs que ceux de la structure "bottom contact", et qu'elle est compatible avec le procédé de sérigraphie. Dans un premier temps nous avons mis en œuvre la sérigraphie uniquement pour déposer les contacts, puis l'isolant de grille a également été déposé par sérigraphie.

V.4.1 Transistor avec contacts électriques en argent

Le transistor est réalisé en quatre étapes. Au cours de la première étape, la grille est obtenue par sérigraphie d'un contact en argent, au moyen d'un premier tamis. L'encre, pour être correctement conductrice, nécessite, après dépôt, une évaporation de ses solvants, imposant en phase finale un recuit à 120°C pendant 30min. La seconde étape consiste à déposer le diélectrique en PMMA à la tournette (épaisseur de 900nm). Le film de semi conducteur organique (pentacène) est réalisé, à la troisième étape, par évaporation thermique. Les électrodes de source et de drain sont déposées, à nouveau par sérigraphie, au cours de la quatrième et dernière étape du procédé, au moyen d'un second tamis. Pour terminer un recuit à 120°C pendant 30min retire les derniers solvants. Les transistors ainsi obtenus présentent la structure de la figure IV.19.

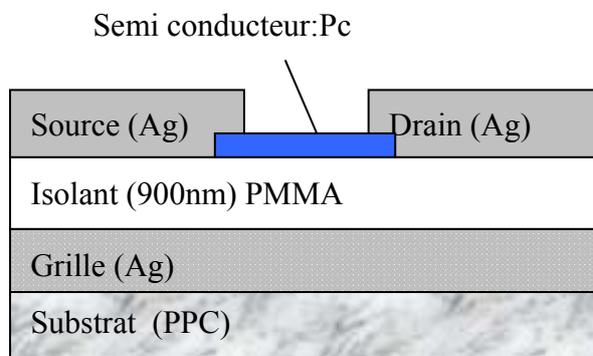


Figure IV.19 : Schéma récapitulatif d'un OTFT en configuration "top contact" où l'isolant et les contacts sont obtenus par sérigraphie.

Avec un canal de 125 μm de long, les transistors présentent les caractéristiques des figures IV.20 et IV.21. Elles sont tout à fait comparables à celles obtenues avec des transistors fabriqués par les procédés conventionnels. On remarque sur les caractéristiques de sortie une incurvation dans la partie linéaire probablement imputable à la difficulté rencontrée pour injecter des trous avec un métal présentant un travail de sortie particulièrement faible (4,26eV). De l'encre, basée sur une dispersion d'or, donnerait probablement de meilleurs résultats.

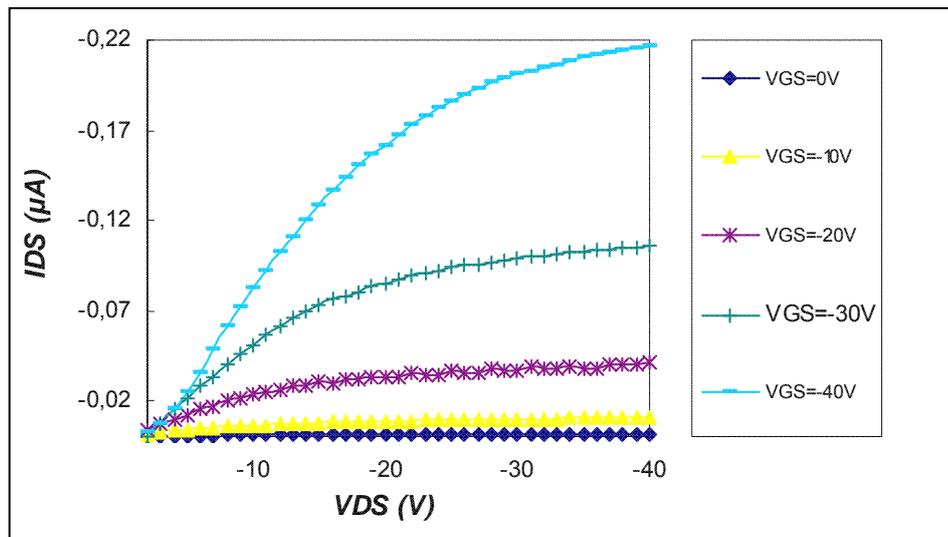


Figure IV.20 : Caractéristiques de sortie d'un OTFT obtenu par sérigraphie à l'argent des électrodes de grille, source et drain (Longueur du canal : 125 μm).

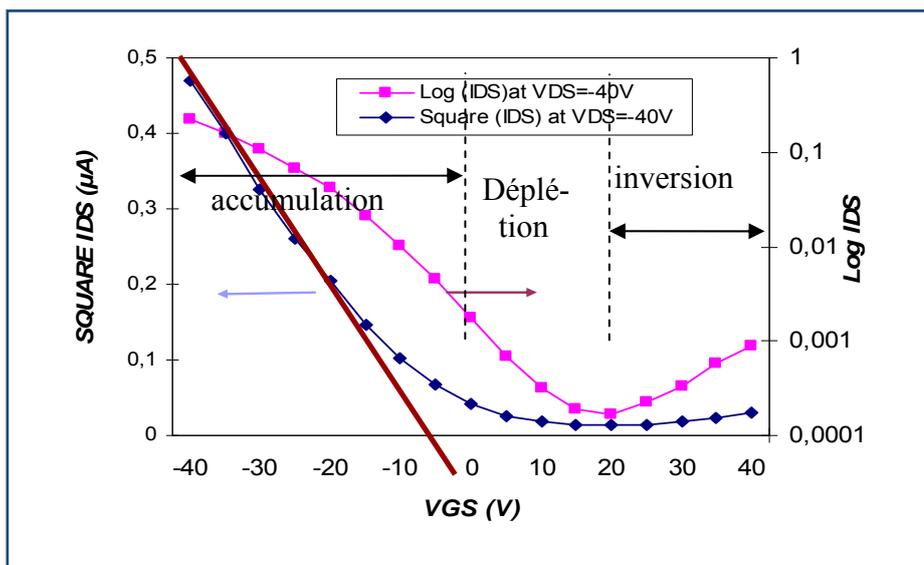


Figure IV.21 : caractéristiques de transfert en représentation $\sqrt{I_{DS}}$ et $\log(I_{DS})$ pour $V_{DS}=-40V$. La représentation semi logarithmique permet d'identifier les régimes de fonctionnement (Longueur du canal : 125 μm).

Du réseau de caractéristiques de la figure IV.21, on tire :

- la valeur de la mobilité à saturation dans le canal : $\mu_p|_{sat} = 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
- la tension de bandes plates: $V_{FB} = -4 \text{ V}$
- le rapport $\frac{I_{on}}{I_{off}} = 10^2$

On reste dans les valeurs classiques pour un pentacène non purifié [148]. Le rapport I_{on}/I_{off} est faible car le courant minimum est obtenu pour une tension V_{GS} de +20V. On peut dire que pour des tensions de grille supérieures à 20V il y a inversion de population, mais les courants d'inversion sont de trois ordres de grandeur plus petits que ceux d'accumulation. Avec une longueur de canal de 80 μm , les caractéristiques sont identiques (tableau IV.7) si ce n'est évidemment le courant de saturation qui est plus important.

	I_{DSmax} (nA) à $V_{DS} = -40 \text{ V}$	μ_{lin} ($\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$)	μ_{Sat} ($\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$)	VFB (V)	I_{on}/I_{off}
TC (125 μm)	-220	10^{-2}	$4,4 \cdot 10^{-2}$	-4	10^2
TC (80 μm)	-260	10^{-2}	$4,1 \cdot 10^{-2}$	-4	10^2

Tableaux IV.7: Caractéristiques des transistors suivant la longueur du canal [149].

V.4.2 Isolant de grille obtenu par sérigraphie

Une étape délicate à mettre en œuvre par sérigraphie est le dépôt de l'isolant de grille dont l'épaisseur doit être constante. Nous avons encore utilisé le même PMMA commercial. Par sérigraphie nous l'avons étalé sur la grille en argent. Malgré de nombreux essais, aucun transistor n'a fonctionné. Ils présentaient tous des courts-circuits entre la grille et le drain ou la source. Nous avons alors identifié un problème lié à l'épaisseur des contacts. Le contact de grille à une épaisseur d'environ 2 μm ce qui est supérieur à l'épaisseur finale du PMMA (environ 1 μm) d'où les courts-circuits. Comme il ne nous a pas été possible de diminuer l'épaisseur d'argent nous avons changé de matériau et utilisé le PEDOT-PSS pour l'électrode de grille. Celui-ci une fois déposé et recuit (15min, 130°C) présente une épaisseur de 250nm. Nous avons par contre conservé l'argent pour les contacts de drain et source (figure IV.22).

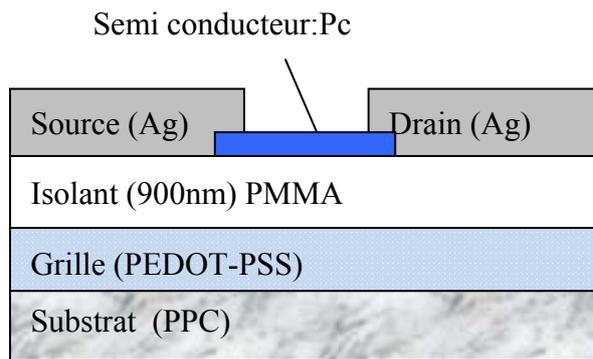


Figure IV.22 : Schéma du transistor avec grille en PEDOT-PSS et isolant de grille déposé par sérigraphie.

Les caractéristiques de sortie (fig.IV.13) montrent immédiatement qu'il est difficile d'obtenir la saturation. Les courants en saturation sont quatre fois plus petits que dans le cas où le PMMA est étalé à la tournette. Une simple mesure au profilomètre nous a montré que l'épaisseur moyenne du PMMA est de 900nm mais avec des creux et des bosses d'au moins 200nm. La détermination de la conductivité avec $V_{FB}=-10V$ donne $4.10^{-3}cm^2.V^{-1}.s^{-1}$. On note à nouveau l'importance de la qualité de l'interface isolant semi conducteur .

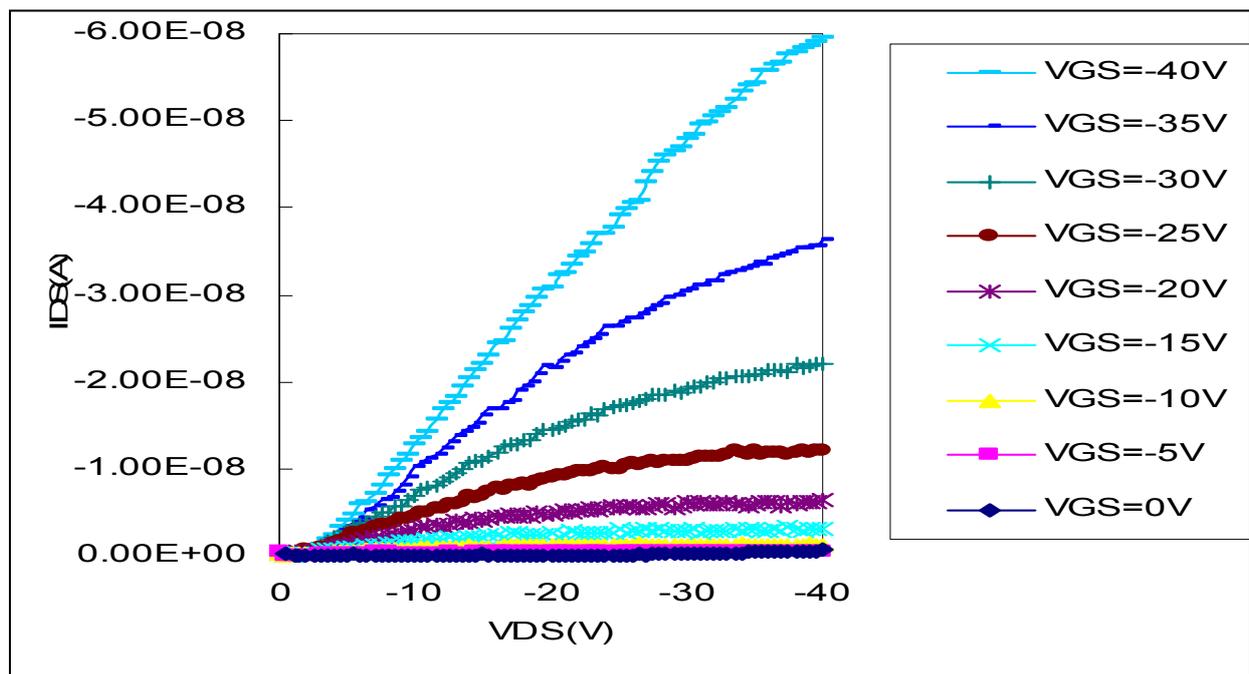


Figure IV.23 : Caractéristiques de sortie d'un OTFT au pentacène obtenu par :

- sérigraphie à l'argent des électrodes de source et de drain ($W=1,5mm$, $L=125\mu m$)
- sérigraphie au PEDOT-PSS de l'électrode de grille
- sérigraphie au PMMA de l'isolant de grille
- Pentacène sublimé sous vide (épaisseur 30nm)

En conclusion le procédé de sérigraphie a été mis en œuvre avec succès au cours de deux étapes de la fabrication de transistors organiques en couches minces (OTFT) : celle du dépôt de l'électrode de grille, celle de la mise en forme des électrodes de source et de drain. Celle du dépôt de l'isolant de grille reste à mettre au point.

La structure "top contact" du transistor se prête bien à l'introduction de la technique de sérigraphie dans le cours du procédé de fabrication. Avec l'encre à l'argent utilisée pour la grille, et le pentacène seulement purifié à 97%, une tension de bandes plates des trous de -4V est obtenue. La mobilité des trous est tout à fait comparable aux mobilités obtenues avec des techniques plus conventionnelles de dépôt des électrodes, comme la pulvérisation ionique, ou l'évaporation sous vide. Le rapport (I_{on}/I_{off}) atteint la valeur de 100, ce qui est suffisant pour envisager une électronique numérique. Le substrat de PPC, souple et transparent au format A4, et la technique de sérigraphie ouvrent la voie des circuits électroniques organiques souples en grande surface. Cette voie s'avère prometteuse.

CONCLUSION

A travers de nombreux résultats expérimentaux nous avons cherché à optimiser la fabrication de transistors organiques au pentacène pour deux domaines d'applications ciblés. Le premier domaine est celui de l'électronique transparente, pour lequel nous avons développé des électrodes transparentes compatibles avec les matériaux organiques constituant le transistor, à savoir l'isolant de grille et le semi-conducteur. Le second domaine est celui de l'électronique imprimée dans le but de développer des applications bas coût et en grandes surfaces, comme les RFID, ou l'affichage. Dans cette optique, nous avons mis en œuvre le procédé de sérigraphie.

Une étude théorique a montré que le canal conducteur, siège de pratiquement la totalité du transport de charges est d'une épaisseur de l'ordre de seulement 5nm. Ce premier résultat autorise à déposer des couches de semi-conducteur de très petite épaisseur. L'utilisation de couches mince de pentacène présente deux avantages dans le cadre des travaux présentés que sont la réduction du courant ohmique et une sauvegarde de la transparence du transistor dans la zone où est déposé le pentacène. A partir de ces calculs et d'une étude topologique des couches de pentacène nous avons montré expérimentalement que la mobilité sous effet de champ des porteurs de type p dans le pentacène était sensiblement indépendante de l'épaisseur lorsque les couches déposées par sublimation thermique présente une épaisseur finale mesurée supérieure ou égale à 30nm. Les transistors testés en transparence, en traçant la courbe d'absorption dans le visible de la zone la plus absorbante donne une transmission moyenne supérieure à 80%.

Pour les contacts transparents sur substrat plastique nous avons cherché simplement à déposer de l'ITO par pulvérisation magnétron. Malheureusement cette solution simple dont les paramètres sont pratiquement connus n'a pas été satisfaisante. Les polymères sous l'effet des différentes variations de température lors des dépôts et des recuits on systématiquement provoqué le craquellement des couches d'ITO et une diffusion de l'étain et de l'indium dans l'isolant de grille. Un des résultats importants de cette thèse est alors l'apport d'une couche d'oxyde de nickel non saturé en oxygène. Une couche d'oxyde de nickel relativement transparente de 20nm d'épaisseur permet d'éliminer les deux phénomènes qui conduisaient le plus souvent à des court-circuits de grille ou au minimum à des courants de fuite non négligeables.

Conclusion

L'étude comparée de deux isolants de grille, le PMMA et le PVP, nous a permis de constater combien la qualité de l'isolant influe sur la configuration électronique dans le canal du transistor. La valeur de la permittivité électrique sensée abaisser les tensions de grille ne fait pas tout. L'état de surface du diélectrique à l'interface avec le semi conducteur est à l'origine d'états électroniques parasites. Ces pièges sont suffisamment nombreux, notamment dans le PVP utilisé, pour diminuer la mobilité d'un facteur 10 par rapport au PMMA qui doit lui aussi présenter des pièges, mais en moindre densité surfacique. L'interface isolant semi-conducteur nécessite donc une attention toute particulière. Des traitements physiques ou chimiques pour saturer les liaisons et aplanir la surface du diélectrique doivent permettre d'améliorer les caractéristiques électriques des transistors.

Une autre preuve du piégeage de charges à la surface des isolants a été apportée par l'étude de structures MIS constituées d'un diélectrique bicouche PVP/PMMA. Ces bicouches utilisées sans précaution dans les transistors ont modifié totalement les tensions de bande plate (ou vulgairement tension seuil) des transistors organiques. Ce changement très significatif des tensions seuil (de -5V à +5V) est attribué à des charges piégées à l'interface entre les deux isolants car ce sont les seules qui aient été ajoutées par rapport aux structures classiques étudiées précédemment, et que leurs tensions seuil sont toujours négatives (-3, -12V).

Moyennant les limitations résultant de la présence de pièges, auxquelles nous devons ajouter la qualité du pentacène en terme de pureté, nous avons dans tous les cas (transistors transparents ou imprimés) réussi à mettre au point des composants dont les caractéristiques électriques sont dans les ordres de grandeur publiés dans la littérature, sauf dans le cas où la sérigraphie est mise en œuvre pour déposer l'isolant de grille. La sérigraphie ne permet pas de déposer des couches uniformes en épaisseur. Il en résulte que l'effet de champ n'est pas constant sur la surface du transistor. Ce défaut se caractérise par une mauvaise saturation des transistors et de faibles mobilités. L'allongement de la longueur du canal par expansion de l'encre de sérigraphie est un autre inconvénient.

Terminons en abordant un problème qui n'apparaît que très peu dans la rédaction de la thèse, qui est celui de la reproductibilité. Si on doit réaliser industriellement des circuits, il nous faut plusieurs transistors identiques. Les résultats affichés précédemment ne sont pas ceux d'un transistor unique fonctionnant bien, mais ceux d'un transistor pris parmi d'autres fonctionnant tous de façon satisfaisante. Cependant, d'un transistor à l'autre, les valeurs des paramètres diffèrent sensiblement, tout en restant dans le même ordre de grandeur. Cette propriété de la matière organique et des procédés mis en œuvre implique pour la suite des conséquences essentielles en matière de conception de circuits. Nous avons par exemple tenté

Conclusion

de fabriquer des inverseurs logiques à deux transistors. Après une dizaine d'essais un seul inverseur à fonctionné, car les transistors sont souvent différents même s'ils sont fabriqués en parallèle sur un même substrat. En conséquence, il sera toujours nécessaire d'imaginer des systèmes électroniques travaillant sur une extension restreinte des caractéristiques, ou sur une géométrie différentielle pour équilibrer le dispositif.

BIBLIOGRAPHIE

- [1]- C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, **Adv. Mater**, **14** (2002) 99.
- [2]- Hyun Sook Byun, Yong-Xian Xu, Chung Kun Song, **Thin Solid Films** **493** (2005) 278
- [3]- T. X. Zhou, T. Ngo, J. J. Brown, M. Shtein, S. R. Forrest, **App. Phys. Lett.** **86** (2005) 021107.
- [4]- M. Kitamura, T. Imada, Y. Arakawa, **App. Phys. Lett.** **83** (2003) 3410.
- [5]- C. W. Tang, **Appl. Phys. Lett.** **48** (1986) 183.
- [6]- R.A. Street, M. Mulato, R. Lau and J. Ho, **App. Phys. Lett.** **78** (2001) 4193.
- [7]- K. Kudo, S. Tanaka, M. Iizuka, M. Nakamura, **Thin Solid Films**, **438** (2003) 330.
- [8]- P. F. Baude, D. A. Ender, M. A. Haase, T. W. Kelley, D. V. Muyres, S. D. Theiss, **Appl. Phys. Lett.** **82** (2003) 3964.
- [9]- H. Sirringhaus, N. Tessler and R.H. Friend, **Synth. Met.** **102** (1999) 857.
- [10]- Z. L. Li, S. C. Yang, H. F. Meng, Y. S. Chen, Y. Z. Yang, C. H. Liu, S. F. Horng, C. S. Hsu, L. C. Chen, J. P. Hu, R. H. Lee, **Appl. Phys. Lett.**, **84** (2004), 3558
- [11]- A.k.Pandey, J.M.Nunzi, B.Ratier, A.Moliton, **Physics letters** (2007).
- [12]- Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, D. M. de Leeuw, **Nature**, **401** (1999) 685.
- [13]- A. Afzali, C. D. Dimitrakopoulos, T. O. Graham, **Adv. Mater.** **15** (2003) 2066.
- [14]- Z. Bao, A. Dodabalapur, A. J. Lovinger, **Appl. Phys. Lett.** **69** (1996) 4108.
- [15]- G. Wang, T. Hirasa, D. Moses, A. J. Heeger, **Synthetic Metals**, **146** (2004) 127.
- [16]- T. Kawase, H. Sirringhaus, R. H. Friend, T. Shimoda, **Adv. Mater.** **13** (2001) 1601.
- [17]- C. Reese, M. Roberts, M. –M. Ling, Z. Bao, **Materials Today**, **7** (2004) 20.
- [18]- J.L. Brédas, **Folia Chimica Theoritica Latina**, XV n°1, 21, 1987.
- [19]- J.L. Brédas, R.R. Chance, R. Silbey, **Phys. Rev. B**, 26, 5843, 1982.
- [20]- D.A. Neamen, **Semiconductor Physics and Devices**, p. 217-227, Ed.: R.D. Irwin, Boston, 1992.
- [21]- R.H. Hall, **Phys. Rev.**, 87 n°2, 387, (1952)387.
- [22]- Shockley, W. T. Read, **Phys. Rev.**, 87 n°5 (1952) 835.

- [23]- N. Koch, C. Chan, A. Kahn, **Phys. Rev.**, B, **67**, 195330, 2003.
- [24]- M. Zhu, G. Liang, T. Cui, K. Varahramyan, **Solid-State Electronics** **47** (2003) 1855
- [25]- S. Ando, R. Murakami, J.-I. Nishida, H. Tada, Y. Inoue, S. Tokito, Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 14996.
- [26]- C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. da Silva Filho, J.-L. Brédas, P. C. Ewbank, K. R. Mann, **Chem. Mater.** **16** (2004) 4436.
- [27]- O. D. Jurchescu, J. Baas, T. T. M. Palstra, **Appl. Phys. Lett.** **84** (2004) 3061.
- [28]- Handbook of Chemistry and Physics, 51ème édition, **CRC Press**, Cleveland, 1980
- [29]- V. Bernical, thèse, chapitre V, paragraphe II.3, limoges 23.10.08.
- [30]- J. Zaumseil, K. W. Balbwin, J. A. Rogers, *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 6117.
- [31]- M. Pope, C. Swenberg, *Electronic Process in Organic Crystals and Polymers*, 2nd ed., Oxford Univ. Press, New York, 1999
- [32] Adrian VON MÜHLENEN, Transistor organiques ultraminesces à base de pentacène, **Thèse n° 3910** (2007) école polytechnique fédérale de lausanne.
- [33]- J.M Shaw, P.F. Seidler, **Organic electronics**: introduction, IBM R&D Vol. 45 Janvier 2001, [http:// www.research.ibm.com/journal](http://www.research.ibm.com/journal)
- [34]- H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W.
- [35]- Gwénaëlle DE KEYSER, V. BAYOT Benoit OLBRECHTS, Valérie WILMART, **rapport électronique organique**, Université Catholique de Louvain Faculté des Sciences Appliquées Année académique 2001-2002
- [36]- H. Sirringhaus, R. H. Friend, X.C.Li, S. C. Moratti, A. B. Holmes, N. Feeder, **Appl. Phys. Lett.** **71** (1997) 3871.
- [37]- S. J. Kang, M. Noh, D. S. Park, H. J. Kim, C. N. Whang, C. -H. Chang, *J. Appl. Phys.* **95** (2004) 2293.
- [38] -R. Ruiz, A. C. Meyer, G. G. Mallcaras, B. Nickel, G. Scoles, A. Kazamirov, H. Kim, R. L. Headick, Z. Islam, **Appl. Phys. Lett.**, 85, 4926, 2004
- [39]-Y. Hosoi, K. Okamura, Y. Kimura, H. Ishii, M. Niwano, **Appl. Surf. Sci.**, 244(2005)607

- [40]- M.Stutzmann, D.K.Biegelsen, R.A.Street, **Phys.Rev.B**, 35, n°11(1987), 5666-5701
- [41]- M.Schur, Section 4-12: Amorphous Silicon Thin Film Transistors, in Physics of Semiconductor Devices, Practice Hall series in **solid state Physical Electronics**, Englewood cliffs, New Jersey, 1990
- [42]- M.Shur, M.Hack, J.G.Shaw, **J.Appl.Phys.**66(7), October 1989, 3371.
- [43]- G. Horowitz, P.Delannoy, J. **Appl. Phys.** 70, 1, (1991)469.
- [44]- www.lgep.supelec.fr/ce/AFM.htm.
- [45]- A.Dereux, principes de la microscopie à champ proche, **Ateliers de la formation INSERM**, 1998.
- [46]- http://lmp.sp2mi.univpoitiers.fr/fr/index.php?option=com_content&task=view&id=111&Item_d=42.
- [47]- http://www.unilim.fr/theses/2003/sciences/2003limo0052/these_body.html
- [48]- <http://loic.portelette.free.fr/Methodes/Dx/DiffractionX.htm>
- [49]- http://mesuressanscontact.aliceblogs.fr/blog/_archives/2008/7/9/3783534.html
- [50]- <http://www.librecours.org/documents/4/402.pdf>
- [51]- http://materials.web.psi.ch/Research/Thin_Films/Methods/Spin.htm?forprint
- [52]-Philippe TAILLEPIERRE **thèse** université de Limoges n° 25-2006.
- [53]- L. I. Maissel and R. Glang, Handbook of **thin film technology**, Mc Graw Hill Edition (1983).
- [54]- <http://www.tampoplas.com/serigraphie.htm>
- [55]- S. Steudel, S. De vusser, S. De Jongue, D.Janssen, S.verlaak, J.Gence, P.Herremans **Appl.phys.Lett.**85 (2004)4400.
- [56]- H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, F. Eder, G. Schmid, C. Dehm **Appl. Phys. Lett.**, 82, 4175, (2003).
- [57]- J. Puigdollers, C. Voz, I. Martin, M. Vetter, A. Orpella, R. Alcubilla **Synthetic Metals**, 146, 355, (2004).
- [58]- M. Zhu, G. Liang, T. Cui, K. Varahramyan «Depletion-mode n-channel organic field-effect transistors based on NTCDA», **Solid-State Electr.**, 47, 1855, (2003).
- [59]- R. Schroeder, L. A. Majewski, M. Grell «Improving organic transistor performance with Schottky contacts», **Appl. Phys. Lett.**, 84, 1004, (2004).

- [60]- D. Knipp, R.A Street, **Journal of Non Crystalline Solids** 338-340, 595, 2004
- [61]- J. Puigdollers, C. Voz, I. Martin, M Vetter, A. Orpella, R. Alcubilla, **Synthetic Metals**, **146**, 355, 2004
- [62]- David Vaufrey, **Thèse**, école Central de Lyon, n° d'ordre 2003-19
- [63]- Aumer EL AMRANI, **thèse**, Université de limoges. n° 59-2008
- [64]- J.L. Huang, Y.T. Jah, C.Y. Chen, B.S. Yau and S.S. Lin
- [65]- T. Minami, H. Sonohara, T. Kakumu and S. Takata, *Physics of very thin ITO conducting films with high transparency prepared by DC magnetron sputtering*, **Thin Solid Films** 270 (1995) 37-42.
- [66]- Shitao Li, Xueliang Qiao , Jianguo Chen, *Effects of oxygen flow on the properties of indium tin oxide films*, **Materials Chemistry and Physics** 98 (2006) 144–147.
- [67]- W.F. Wu and B.S. Chiou, **Semicon. Sci. Technol.** 11 (1996) 1317.
- [68]- Ch.kim, B. lee, H. j. yang, H. M. lee, J. G. lee and H.Shin **J. Korean Phy Soc**, 47, S417, (2005).
- [69]- H. Kim, C.M. Gilmor, A. Piqué, J.S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z.H. Kafafi and D.B. Chrisey **J. Appl. Phys.** 86 (1999) 6451.
- [70]- V. Teixeira, H.N. Cui, L.J. Meng, E. Fortunato, R. Martins **Thin Solid Films**, 420-421,70,(2002).
- [71]-Huang J-L.; Jah Y-T.; Chen C-Y.; Yau B-S.; Lin S-S, **Journal of Materials Engineering and Performance** Vol 9(4) (2000) 424.
- [72]- H. Kim, J.S. Horwitz, G. Kushto, A. Piqué, Z.H. Kafafi, C.M. Gilmore and D.B. Chrisey, **J. Appl. Phys.** 88 (2000) 6021.
- [73]- S. Muranaka, **Jap. J. Appl. Phys.** 30 (1991) L2062-L2064
- [74]- Tien-Chai Lin , Shang-Chou Chang, Chin-Fu Chiu, **Materials Science and Engineering B** 129 (2006) 39–42.
- [75]- Hsin Her Yu a,b, Shug-June Hwang c,* , Ming-Chun Tseng b, Chien-Chang Tseng b, **Optics Communications** 259 (2006) 187–193.

- [76]- E. J. Meijer, D. M. De Leeuw, S. Setayesh, E. Va Veenendaal, , **Nature**, 2, 678, (2003).
- [77]-Virginie Bernical « le transistor organique transparent : modélisation et premiers essais avec le pentacene » Thèse Université de Limoges (2008)
- [78]- P.V.Pesavento, R.J. Chesterfield, C.R. Newman and C.D. Frisbie, **J. Appl. Phys.** 96,7312,2004.
- [79] V. Vasu and A. Subrahmanya «Reaction kinetics of the formation of indium tin oxide films grown by spray pyrolysis», **Thin Solid Films**, 696, 193, (1990).
- [80] T. Maruyama and K. Fukui «Indium tin oxide films prepared by chemical vapour deposition», **Thin Solid Films**, 297, 203, (1991).
- [81] F.O. Adurodija , H. Izumi, T. Ishihara, H. Yoshioka, H. Matsui, M. Motoyama, **Vacuum**, 59, 641, (2000).
- [82] N. Balasubramanian and A. Subrahmanyan «Effects of substrate temperature on the electrical and optical properties of reactively evaporated Indium tin oxide», **Mat. Sci. Ing. B**, 1, 279, (1988).
- [83] L.J. Meng, A. Maçarico and R. Martins «Study of annealed indium tin oxide films prepared by rf reactive magnetron sputtering», **Vacuum**, 46, 673, (1995).
- [84] R. B. H. Tahar, T. Ban, Y. Ohya, and Y. Takahashi «Electronic transport in tin-doped indium oxide thin films prepared by sol-gel technique», **J. Appl. Phys.**, 83, 2139, (1998).
- [85]- David Vaufrey **Thèse** : Réalisation d'OLED à émission par la surface : optimisation de structures ITO/semiconducteurs organiques **Thèse**, école Central de Lyon, n° 2003-19 (2003).
- [86]- Hsin Her Yu a,b, Shug-June Hwang c,* , Ming-Chun Tseng b, Chien-Chang Tseng b, **Optics Communications** 259 (2006) 187–193.
- [87]- Dong-Ho Kim , Mi-Rang Park, Hak-Jun Lee, Gun-Hwan Lee, **Applied Surface Science** 253 (2006) 409
- [88]- H. Kim, J.S. Horwitz, G. Kushto, A. Piqué, Z.H. Kafafi, C.M. Gilmore and D.B. Chrisey, , **J. Appl. Phys.** 88 (2000) 6021.
- [89]- HO .chal lee, o.Ok Park, **Vacuum** 80(2006)880.

- [90]- Dong-Ho Kim , Mi-Rang Park, Gun-Hwan Lee, **Surface & Coatings Technology**,**201**, 3-4 (2006) 927.
- [91]- W. Rammal, « *Réalisation de diodes électroluminescentes souples et caractérisations* » **thèse** Université de Limoges n° 1-2006.
- [92]- Y. Shigesato, R. Koshi-ishi, T. Kawashima, J. Ohsako, **Vacuum** **59** (2000) 614-621.
- [93]- R. M. Cassou et al., **Nucl. Track Detection** 2 (1978) 173.
- [94]- T. Minami, H. Sonohara, T. Kakumu and S. Takata, **Thin Solid Films** 270 (1995) 37
- [95] Shitao Li,Xueliang Qiao , Jianguo Chen,**Materials Chemistry and Physics** 98(2006)144
- [96]- W.F. Wu and B.S. Chiou, **Semicon. Sci. Technol.** 11 (1996) 1317.
- [97]- H. Kim, C.M. Gilmor, A. Piqué, J.S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z.H. Kafafi and D.B. Chrisey Electrical, **J. Appl. Phys.** 86 (1999) 6451.
- [98]- J.J. Valenzuela-Jauregui, R. Quintero-Gonzalez, J. Hernandez-Torres, A. Mendoza-Galva' n, R. Ramí' rez-Bon_, **Vacuum** **76** (2004) 177–180.
- [99]- Seung-Ik Juna,* , Timothy E. McKnightb, Michael L. Simpsona,b, Philip D. Racka, **Thin Solid Films** 476 (2005) 59– 64.
- [100]- J.L. Huang, Y.T. Jah, C.Y. Chen, B.S. Yau and S.S. Lin, **Journal of Materials Engineering and Performance** Vol 9(4) (2000) 424.
- [101]- T. Trigaud, I. El Jazairi, S.Y. Kwon, V.Bernical, J.P. Moliton, *Transparent all organic TFT fabrication by low cost process without clean room* , 1-4244-0136-4/06/ '2006 **IECON-IEEE**, p 4876-4881
- [102]- M. Tariq Bhatti, Anwar Manzoor Rana, Abdul Faheem Khan, **Materials Chemistry and Physics** 84 (2004) 126–130.
- [103]- F. Kurdesau , G. Khripunov , A.F. da Cunha , M. Kaelin , A.N. Tiwari, **Journal of Non-Crystalline Solids** (2006) .
- [104]- T. Minami, H. Sonohara, T. Kakumu and S. Takata, **Thin Solid Films** 270 (1995) 37
- [105]- A. Mohammadi Gheidari , E. Asl Soleimani , M. Mansorhoseini , S. Mohajerzadeh , N. Madani , W. Shams-Kolahi , **Materials Research Bulletin** 40 (2005) 1303–1307.

- [106]-F. Rafikl, H. Gualous, M. Karmous, A. Berthon, **ICEEA** 2006.
- [107]-S. Muranaka, Jap. **J. Appl. Phys.** 30 (1991) L2062-L2064.
- [108]- Yeon Sik Jung*, Sung Soo Lee, **Journal of Crystal Growth** 259 (2003) 343–351.
- [109]- Jow-Lay Huang, Yin-Tsan Jah, Bao-Shun Yau, Ching-Yun Chen, Horng-Hwa Lu, **Thin Solid Films** 370 (2000) 33-37.
- [110]- Y.S. Kim, J.H. Park, Daeil Kim, **Vacuum** (2007).
- [111]- M. Ait Aouaj, M. Abd-Lefdill F. Cherkaoui El Moursli, and F. Hajji, **J. Appl. Phys.** **40**, 55–58 (2007)
- [112]- Tien-Chai Lin , Shang-Chou Chang, Chin-Fu Chiu, **Materials Science and Engineering B** 129 (2006) 39–42.
- [113]- D.K. Maurya, **Microelectronics Journal** 38 (2007) 76–79.
- [114]- S. Steudel, S. De vusser, S. De Jongue, **Appl.phys.Lett.**85 (2004)4400.
- [115]- Ji Hoon Park, D.K. Hwang, **Thin Solid Films** 515,7-8 (2006) 4041–4044.
- [116]- TECHNICAL DATA SHEET 198, *Poly-(4-vinylphenol)*, polysciences,Inc.
- [117]- E. Deloffre, L. Montes , G. Ghibaudo , S. Bruyere , S. Blonkowski, S. Be´cu , M. Gros-Jean, S. Cre´mer , **Microelectronics Reliability** 45 (2005) 925–928.
- [118]- Tsu-Hsiu Perng, Chao-Hsin Chien, Ching-Wei Chen, Peer Lehnen, Chun-Yen Chang, **Thin Solid Films** 469–470 (2004) 345– 349.
- [119]- Byung Du Ahn, Jong Hoon Kim, Hong Seong Kang, Choong Hee Lee, Sang Hoon Oh, Gun Hee Kim, Dong Hua Li, Sang Yeol Lee, **Materials Science in Semiconductor Processing**
- [120]- J. Piquet, C. Bermond , M. Thomas , B. Fle´chet , A. Farcy , T.T. Vo , T. Lacrevez , J. Torres, O. Cueto, G. Ange´nieux, **Microelectronic Engineering** 83 (2006) 2341–2345.
- [121]-Sun Hee Lee, Dong Joon Choo Seung Hoon Han, Jun Hee Kim, Young Rea Son, and Jin Jang, **Appl. Phys. Let.**, **90**, (2007) 033502
- [122]- S. T. Lee, Z. Q. Gao and L ; S. Hung, **Appl. Phys. Lett** 75, (1999), p1404
- [123]- A.R. Schlattmann, D. Wilms Floet, A. Hilberer, F; Garten, P.J. Smulders, T.M. Klapwijk and G. Hadziioannou, **Appl. Phys. Lett.** 69 (1996) p1764.

- [124]- K. W. Wong, H. L. Yip, Y. Luo, K.Y. Wong, W. M. Lau, K.H. Low, H.F. Chow, Z.Q. Gao, W; L; Yeung and C.C. Chang, **Appl. Phys. Lett.** 80, (2002), p2788.
- [125]- EL HOUTI EL JAZAIRI Ibrahim , TRIGAUD Thierry , KWON Sung Yeol , BERNICAL Virginie , MOLITON Jean-Pierre, Etude de la capacité ITO/PMMA/ITO, Colloque DIELOR 06 (DISpositifs ELEctroniques ORganiques), Paris – France, **27 juin 2006**
- [126]-S. Iwamori, T. Miyashita, S. Fukuda, S. Nozaki , **Vacuum**, 51, (1998), p615.
- [127]- B. Subramanian, M. Mohamed Ibrahim, V. Senthilkumar, K.R. Murali, V.S. Vidhya, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, **Physica B** 403, (2008), p4104
- [128]- I.Hotovy, J. Huran, J. Janik, A.P. Kobsev, **Vacuum**, 51, (1998), p157.
- [129] . J. Puigdollers, C. Voz, I. Martin, M Vetter, A. Orpella, R. Alcubilla, *Synthetic Metals*, **146**, (2004), pp355-358
- [130] – G.W. Kang, K.M. Park, J.H. Song, C.H. Lee, D.H. Hwang, *Current Applied Physics*, **5**, (2005), pp297-301
- [131] D. Knipp, R.A. Street, *Journal of non-crystalline solids*, **338-340** (2004) pp595-598
- [132] K.N. Narayanan Unni, S. Dabos-seignon, A.K. Pandey, J.M. Nunzi, **Solid State Electronic**, 52 (2008) PP 179-181
- [133] Pratontep, S., Brinkmann, M., Nüesch, F., and Zuppiroli, L. **Phys. Rev. B** 69 (2004) 165201
- [134] Pratontep, S., Nüesch, F., Zuppiroli, L., and Brinkmann, M., **Phys. Rev. B** 72 (2005) 085211
- [135] Kelley, T. W., Boardman, L. D., Dunbar, T. D., Muires, D. V., Pellerite, M. J., and Smith, T.Y. P. **J. Phys. Chem. B** 107(2003)5877
- [136] Campell, R., Robertson, J. M., and Trotter, J. *Acta. Cryst.* **14**, 705 (1961).
- [137]- D. Knipp, R.A Street, A.R. Volkel «, **Appl. Phys. Lett.**, 82, 22, (2003).
- [138]- EL HOUTI EL JAZAIRI Ibrahim , TRIGAUD Thierry , MOLITON Jean-Pierre , Transparent OTFT achieved by low cost process for flexible electronics, **E-MRS 2007**, 28 mai - 1 juin 2007, Strasbourg – France.
- [139]- G.-W. Kang , K.-M. Park , J.-H. Song , C.H. Lee , D.H. Hwang c , , **Current Applied Physics** 5 (2005) 297–301.

- [140]-EL HOUTI EL JAZAIRI Ibrahim , MOLITON Jean-Pierre , TRIGAUD Thierry, Impact of insulator layers on the electrical properties of transparent pentacene OTFT, **European Conference on Molecular Electronics - ECME 07**, 5 septembre 2007 - 8 septembre 2007 ,Metz - France
- [141] Aumeur El Amrani, thèse de l'université de Limoges n° 59-2008
- [142]I. Kymissis, C. D. Dimitrakopoulos, S. Purushothaman, **IEEE Trans. Elec. Dev.** 48 (6) 1060 (2001).
- [143]F. Garnier, F. Kouli, R. Hajlaoui, G. Horowitz, **MRS Bull.** p.52 (1997).
- [144]- EL HOUTI EL JAZAIRI Ibrahim , TRIGAUD Thierry , MOLITON Jean-Pierre, Transistors organiques obtenus par sérigraphie, **Conférence : colloque International Télécom 2009 & 6èmes JFMMA, Agadir** - Maroc, 11-13 mars 2008.
- [145]-EL HOUTI EL JAZAIRI Ibrahim , TRIGAUD Thierry , MOLITON Jean-Pierre, OTFT with silk screen printed drain and source electrodes, **Conference E-MRS 2008**, Strasbourg, France, **26-30 mai 2008**.
- [146]-EL HOUTI EL JAZAIRI Ibrahim , TRIGAUD Thierry , MOLITON Jean-Pierre, Transistors à effet de champ organiques souples transparents et obtenus par sérigraphie, **Journées Thématiques des Sections Electronique et Electrotechnique du Club EEA**, ENSIL, Limoges, France, 12-13 mars 2008.
- [147]-EL HOUTI EL JAZAIRI Ibrahim , TRIGAUD Thierry , MOLITON Jean-Pierre, OTFT with silk screen printed drain and source electrodes, **Conference E-MRS 2008**, Strasbourg, France, **26-30 mai 2008**.
- [148]- Payne M.M., Parkin S.R., Anthony J.E., Kuo C.C., Jackson T.N., **Journal of the American Chemical Society**,2005 ,127, 4986.
- [149]- EL HOUTI EL JAZAIRI Ibrahim , TRIGAUD Thierry , MOLITON Jean-Pierre, OTFT with silk screen printed Drain and Source., **Micro and Nanosystems 2009, Vol.1, No.1**.