



**HAL**  
open science

# Impression par jet de matière de transistors organiques sur support souple

Mickaël Barret

► **To cite this version:**

Mickaël Barret. Impression par jet de matière de transistors organiques sur support souple. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2007. Français. NNT: . tel-00470782

**HAL Id: tel-00470782**

**<https://theses.hal.science/tel-00470782>**

Submitted on 7 Apr 2010

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 447 M

## THESE

présentée par

*Mickaël BARRET*

Pour obtenir le grade de Docteur  
de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

Spécialité : Microélectronique

*Impression par jet de matière de transistors organiques  
sur support souple*

Soutenue à Gardanne le 12 Octobre 2007

### Membres du jury

Président :	Gilles Horowitz	Professeur/Univ. Paris VII
Rapporteurs :	Frédéric Fagès Louis Giraudet	Professeur/Univ. de la Méditerranée Professeur/Univ. de Reims
Examineurs :	Romain Coppard Frédéric Gaillard Jean-Christophe Fidalgo	Responsable Projet Electronique Imprimée/Sofileta Responsable Composants Hybrides/CEA/LITEN Responsable Nouvelles Technologies/Gemalto
Directeur de thèse :	Philippe Collot	Professeur/ENSM-SE
Co-encadrant :	Sébastien Sanaur	Maître-assistant/ENSM-SE

● **Spécialités doctorales :**

**SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX**  
**MECANIQUE ET INGENIERIE**  
**GENIE DES PROCEDES**  
**SCIENCES DE LA TERRE**  
**SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT**  
**MATHEMATIQUES APPLIQUEES**  
**INFORMATIQUE**  
**IMAGE, VISION, SIGNAL**  
**GENIE INDUSTRIEL**  
**MICROELECTRONIQUE**

**Responsables :**

**J. DRIVER** Directeur de recherche – Centre SMS  
**A. VAUTRIN** Professeur – Centre SMS  
**G. THOMAS** Professeur – Centre SPIN  
**B. GUY** Maître de recherche – Centre SPIN  
**J. BOURGOIS** Professeur – Centre SITE  
**E. TOUBOUL** Ingénieur – Centre G2I  
**O. BOISSIER** Professeur – Centre G2I  
**JC. PINOLI** Professeur – Centre CIS  
**P. BURLAT** Professeur – Centre G2I  
**Ph. COLLOT** Professeur – Centre CMP

● **Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat** (titulaires d'un doctorat d'Etat ou d'une HDR)

BATTON-HUBERT	Mireille	MA	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BENABEN	Patrick	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
BERNACHE-ASSOLANT	Didier	PR 1	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 2	Informatique	G2I
BOUDAREL	Marie-Reine	MA	Sciences de l'inform. & com.	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BRODHAG	Christian	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	G2I
CARRARO	Laurent	PR 1	Mathématiques Appliquées	G2I
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	ICM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DECHOMETS	Roland	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
DESRAYAUD	Christophe	MA	Mécanique & Ingénierie	SMS
DELAFOSSÉ	David	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Génie Industriel	G2I
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	CIS
DRIVER	Julian	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
FORTUNIER	Roland	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
FRACZKIEWICZ	Anna	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	CR	Génie des Procédés	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	G2I
GOEURIOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GOEURIOT	Patrice	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUILHOT	Bernard	DR	Génie des Procédés	CIS
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
KLÖCKER	Helmut	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFORÉST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
LE COZE	Jean	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
LONDICHE	Henry	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
MOLIMARD	Jérôme	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
MONTHELLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 1	Image, Vision, Signal	CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	CR	Sciences de la Terre	SITE
THOMAS	Gérard	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
VALDIVIESO	Françoise	CR	Génie des Procédés	SPIN
VALDIVIESO	François	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
VAUTRIN	Alain	PR 1	Mécanique & Ingénierie	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	MR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

**Glossaire :**

PR 1 Professeur 1<sup>ère</sup> catégorie  
 PR 2 Professeur 2<sup>ème</sup> catégorie  
 MA(MDC)Maître assistant  
 DR (DR1) Directeur de recherche  
 Ing. Ingénieur  
 MR(DR2) Maître de recherche  
 CR Chargé de recherche  
 EC Enseignant-chercheur  
 ICM Ingénieur en chef des mines

**Centres :**

SMS Sciences des Matériaux et des Structures  
 SPIN Sciences des Processus Industriels et Naturels  
 SITE Sciences Information et Technologies pour l'Environnement  
 G2I Génie Industriel et Informatique  
 CMP Centre de Microélectronique de Provence  
 CIS Centre Ingénierie et Santé

**« SOIT A UN SUCCÈS DANS LA VIE. ALORS  $A = X + Y + Z$ ,  
OÙ  $X = TRAVAILLER$ ,  $Y = S'AMUSER$ ,  $Z = SE TAIRE$ . »**

**ALBERT EINSTEIN, THE OBSERVER**

## **REMERCIEMENTS**

---

### **A MES PARENTS POUR CE QUE JE VOUS DOIS...**

Mes plus vifs et sincères remerciements vont à toutes les personnes ayant contribué au bon déroulement et à l'aboutissement de cette thèse.

Je tiens tout d'abord à remercier Philippe Collot de m'avoir accueilli au Centre Microélectronique de Provence et de m'avoir fait partager l'aventure d'un centre de recherche en construction. Je le remercie aussi, et surtout, d'avoir été mon directeur de thèse. J'ai beaucoup appris à ses côtés et apprécié la confiance qu'il m'a accordée ainsi que son goût de la recherche, et cela fait désormais nul doute : il me l'a transmis !

Je remercie tous les membres de mon jury de thèse :

- Gilles Horowitz pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider mon jury.
- mes deux rapporteurs, Louis Giraudet et Frédéric Fagès, pour les remarques constructives qu'ils ont faites sur mon travail.
- Jean-Christophe Fidalgo, Romain Coppard et Frédéric Gaillard pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et le sérieux de leur engagement dans son jugement.

J'exprime toute ma reconnaissance à Sébastien Sanaur, mon co-encadrant, pour son implication profonde dans ce travail tout en m'ayant laissé une liberté importante, que j'ai beaucoup appréciée. Notre collaboration a commencé par des discussions téléphoniques en horaires décalés et des mails interminables mais je ne le remercierai jamais assez pour sa disponibilité et les discussions constructives que nous avons partagées.

J'adresse également mes remerciements à Roland Fortunier et Patrick Benaben, qui se sont succédés en tant que chef du département Packaging et Supports Souples (PS2) dans lequel j'ai réalisé ces travaux. Je remercie l'ensemble des membres de l'équipe PS2 pour leur support et leur soutien, en particulier :

- Jacques Legeleux pour son soutien technique tout au long de ces 3 années et la mise en place des équipements, cela m'a permis de gagner un temps précieux, et tout cela toujours avec humour et bonne humeur.
- Irénée Pagès pour son expertise technique et ses conseils toujours avisés, mais également pour m'avoir fait partager l'hospitalité de son bureau et de longues discussions pour comprendre les phénomènes physiques mis en jeu dans cette fameuse électronique « plastique » depuis le Pesquier jusqu'à Morandat. Je n'oublierai jamais tes nombreuses anecdotes et tes précieux conseils pour ma future carrière.
- Mustafa Kasbari pour ton support scientifique et expérimental mais aussi et surtout nos échanges, ton soutien, et nos discussions interminables, notamment sur le sort des thésards ...
- Vincent Mandrillon pour son support lors du lancement de mes travaux et la réalisation de structures-test.
- Sylvain Blayac vers qui je me suis tourné dès que j'atteignais mes limites en caractérisation électrique.
- Jean-Michel Li et Romain Delamarre pour leur support en caractérisation électrique
- Romain Macabiès pour nos travaux communs lors de ton stage, je te souhaite une pleine réussite dans la thèse que tu entreprends.

Je tiens enfin à remercier tout particulièrement les personnes que j'ai côtoyées en salle blanche ou dans les nombreux couloirs du CMP et qui ont contribué largement au bon déroulement de ce travail de thèse, aussi bien du point de vue scientifique qu'humain : l'équipe salle blanche, SFL, SAS, infrastructures, informatique et administrative, en particulier Véronique Villaréal pour le temps qu'elle m'a consacré.

Je remercie également les membres des laboratoires avec lesquels j'ai été amené à collaborer à travers différents projets, notamment le GCOM2, le LP3 et le L2MP.

Je pense très fort à mes proches, à mes amis, à ceux qui ont vécu ma thèse avec moi. Je pense surtout à toi, Serge, à celle qui est devenue ta femme pendant cette thèse, Claire, mais également à mon (ma) filleul(e) ... Que de profondes émotions que vous m'avez fait vivre pendant ces 3 années ! Merci également aux Montluçonnais, aux isimiens et aux neufous pour tous les bons moments passés en votre compagnie.

Pour finir, mes pensées vont à mes parents, à mes grands-parents, ainsi qu'à toute ma famille pour leur amour et leur soutien. Que ce modeste travail vienne récompenser les efforts que vous avez consentis pour moi.

Juliane, tu es celle qui a vécu plus que quiconque ma thèse et je conclurai simplement en te disant merci... pour tout !

---

**TABLE DES MATIÈRES**


---

<b>I. INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b>A. L'ELECTRONIQUE IMPRIMEE : UNE NOUVELLE REVOLUTION ELECTRONIQUE ? .....</b>	<b>2</b>
1. <i>Contexte de l'étude – Enjeux.....</i>	<i>2</i>
2. <i>Pourquoi l'impression en microélectronique ? .....</i>	<i>4</i>
<b>B. DEMARCHE SCIENTIFIQUE DE L'ETUDE .....</b>	<b>5</b>
1. <i>Analyse du besoin.....</i>	<i>5</i>
2. <i>Approche proposée.....</i>	<i>7</i>
<b>II. LE TRANSISTOR ORGANIQUE IMPRIME : MATERIAUX, TECHNIQUES D'IMPRESSION ET PHYSIQUE DU COMPOSANT .....</b>	<b>10</b>
<b>A. POLYMERES CONJUGUES : DU SEMI-CONDUCTEUR AU CONDUCTEUR ELECTRONIQUE .....</b>	<b>13</b>
1. <i>Physique des polymères conjugués .....</i>	<i>14</i>
2. <i>Transport de charges dans les polymères conjugués .....</i>	<i>22</i>
3. <i>Chimie des polymères conjugués .....</i>	<i>29</i>
4. <i>Bilan.....</i>	<i>30</i>
<b>B. TECHNIQUES D'IMPRESSION : POURQUOI L'IMPRESSION PAR JET ? .....</b>	<b>33</b>
1. <i>Techniques d'impression conventionnelles .....</i>	<i>36</i>
2. <i>L'impression par jet.....</i>	<i>39</i>
3. <i>Bilan.....</i>	<i>52</i>
<b>C. TRANSISTOR ORGANIQUE A EFFET DE CHAMP : PHYSIQUE DU COMPOSANT .....</b>	<b>56</b>
1. <i>L'effet de champ .....</i>	<i>56</i>
2. <i>Principe physique du transistor organique.....</i>	<i>57</i>
3. <i>Caractérisation électrique et extraction des paramètres.....</i>	<i>65</i>
4. <i>Contact entre les électrodes source/drain et le canal .....</i>	<i>71</i>
5. <i>Bilan.....</i>	<i>83</i>
<b>D. ETAT DE L'ART DU TRANSISTOR ORGANIQUE IMPRIME.....</b>	<b>86</b>
1. <i>Semi-conducteurs organiques solubles .....</i>	<i>86</i>
2. <i>Transistors organiques imprimés.....</i>	<i>90</i>
3. <i>Circuits intégrés .....</i>	<i>94</i>
4. <i>Bilan.....</i>	<i>95</i>

<b>III. L'IMPRESSION PAR JET : DEVELOPPEMENT TECHNOLOGIQUE &amp; OPTIMISATION.....</b>	<b>98</b>
<b>A. PLATEFORME D'IMPRESSION .....</b>	<b>100</b>
1. <i>Configuration.....</i>	100
2. <i>Têtes d'impression.....</i>	102
<b>B. ETUDE PARAMETRIQUE .....</b>	<b>105</b>
1. <i>Propriétés physico-chimiques de l'encre .....</i>	105
2. <i>Paramètres physiques .....</i>	109
3. <i>Imprimabilité du substrat.....</i>	113
4. <i>Effet « coffee-ring ».....</i>	122
5. <i>Cas particulier des encres à base de polymères.....</i>	124
6. <i>Bilan.....</i>	125
<b>IV. CHOIX DES MATERIAUX &amp; FORMULATION DES ENCRE.....</b>	<b>128</b>
<b>A. CONDUCTEURS .....</b>	<b>129</b>
1. <i>Polymères conducteurs .....</i>	129
2. <i>Conducteurs métalliques .....</i>	130
3. <i>Caractérisation électrique des lignes imprimées .....</i>	134
<b>B. SEMI-CONDUCTEURS.....</b>	<b>135</b>
1. <i>Polymères conjugués.....</i>	136
2. <i>Oligomères.....</i>	140
3. <i>Semi-conducteurs inorganiques .....</i>	141
<b>C. BILAN .....</b>	<b>141</b>
<b>V. TECHNOLOGIE D'IMPRESSION DES TRANSISTORS.....</b>	<b>143</b>
<b>A. SUBSTRATS &amp; STRUCTURES DE GRILLE .....</b>	<b>144</b>
1. <i>Wafers silicium oxydés .....</i>	144
2. <i>Véhicules-test .....</i>	146
3. <i>Support souple métallisé avec oxyde de grille ultra-fin.....</i>	149
<b>B. REALISATION DES ARCHITECTURES SELECTIONNEES : ILLUSTRATION DE LA DEMARCHE SCIENTIFIQUE .....</b>	<b>151</b>

<b>VI. CARACTERISATION ELECTRIQUE DES TRANSISTORS ORGANIQUES IMPRIMES : DU WAFER AU SUPPORT SOUPLE .....</b>	<b>155</b>
<b>A. OPTIMISATION DES CONDITIONS DE DEPOT DU SEMI-CONDUCTEUR ORGANIQUE.....</b>	<b>157</b>
1. <i>Poly(3-hexylthiophène) régiorégulier (P3HT).....</i>	<i>157</i>
2. <i>Poly(3,3''-didodécylquarterthiophène) (PQT-12).....</i>	<i>162</i>
3. <i>Dépendance de la mobilité avec la tension de grille.....</i>	<i>171</i>
4. <i>Résistances de contact.....</i>	<i>172</i>
<b>B. TRANSISTORS ORGANIQUES IMPRIMES SUR WAFER SILICIUM OXYDE .....</b>	<b>179</b>
1. <i>Performances des couples SCO/S&amp;D imprimés.....</i>	<i>179</i>
2. <i>Résistances de contact.....</i>	<i>181</i>
<b>C. DISCUSSION SUR LA LIMITATION DES CONTACTS .....</b>	<b>184</b>
<b>D. TRANSISTORS ORGANIQUES IMPRIMES SUR SUPPORT SOUPLE AVEC OXYDE DE GRILLE ULTRAFIN .....</b>	<b>186</b>
1. <i>Structures MOS souples imprimées par jet .....</i>	<i>186</i>
2. <i>Performances des transistors souples imprimés par jet .....</i>	<i>191</i>
3. <i>Bilan.....</i>	<i>195</i>
 <b>VII. CONCLUSION GENERALE .....</b>	 <b>199</b>
<b>A. REPONSE AU BESOIN.....</b>	<b>200</b>
<b>B. PERSPECTIVES.....</b>	<b>204</b>
 <i>ANNEXE : Domaines d'applications de l'électronique imprimée .....</i>	 <i>208</i>





# **CHAPITRE I**

---

## **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

---

<b>A. L'ELECTRONIQUE IMPRIMEE : UNE NOUVELLE REVOLUTION ELECTRONIQUE ? .....</b>	<b>2</b>
1. <i>Contexte de l'étude – Enjeux .....</i>	<i>2</i>
2. <i>Pourquoi l'impression en microélectronique ? .....</i>	<i>4</i>
<b>B. DEMARCHE SCIENTIFIQUE DE L'ETUDE .....</b>	<b>5</b>
1. <i>Analyse du besoin.....</i>	<i>5</i>
2. <i>Approche proposée.....</i>	<i>7</i>

## **A. L'électronique imprimée : une nouvelle révolution électronique ?**

En guise d'introduction générale, la première partie a pour objectif de présenter le cadre dans lequel s'intègre cette thèse : l'électronique imprimée. La seconde partie sera dédiée à la description de la problématique et de la démarche scientifique à travers l'exposé du plan.

### **1. Contexte de l'étude – Enjeux**

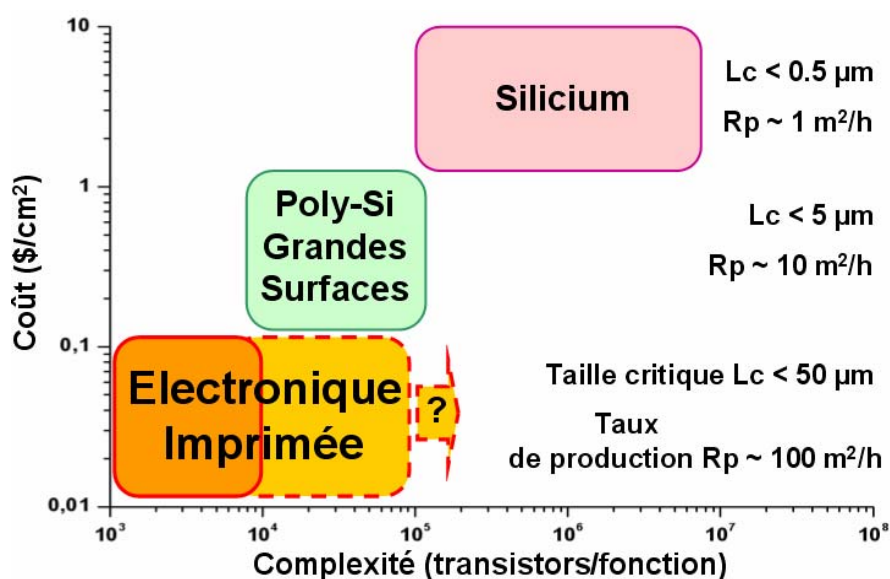
Depuis quelques années, l'industrie microélectronique s'intéresse à une autre classe de matériaux : les polymères. De fait, à côté des isolants, il existe une catégorie de polymères moins connue : les polymères conjugués avec des propriétés semi-conductrices et conductrices (Prix Nobel de chimie en 2000 décerné à A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid, H. Shirakawa pour « la découverte et le développement des polymères conducteurs »).

Différentes applications commerciales de l'électronique plastique commencent à apparaître, et si la progression continue à ce rythme, cette électronique basée sur ces matériaux polymères devrait, à plus ou moins long terme, tenir une place importante dans les technologies de la vie quotidienne. Déjà différents produits sont sur le marché, notamment les afficheurs de plusieurs appareils électroniques mobiles (appareil-photo, téléphone mobile, ...). Pourtant, le futur est encore plus prometteur pour cette technologie, avec la perspective d'une nouvelle génération de dispositifs électroniques bas-coût, légers et flexibles, qui rempliront des fonctions traditionnellement accomplies par des composants plus chers basés sur des matériaux semi-conducteurs conventionnels tels que le silicium. L'intérêt de l'électronique plastique réside dans la facilité, toute relative, de mettre en œuvre ces matériaux par des procédés en solution, donc bas-coût, sur tous les types de supports (verre, plastique, métal, tissu, papier, ...). Bien que le coût de ces matériaux organiques soit relativement bas, en microélectronique, le coût des matériaux détermine rarement celui du produit final, ce sont les différents procédés de fabrication qui vont dicter son coût final. Or, le développement de procédés en solution sur support souple devrait permettre une fabrication en rouleaux (roll-to-roll), sensiblement moins coûteuse, pour la production en masse de circuits. La réussite va donc consister à tirer le meilleur parti du potentiel bas-coût de procédés innovants, tels que ceux utilisés en imprimerie, pour la microélectronique.

L'électronique plastique bas-coût fait référence aux circuits construits sur substrats souples sans aucun procédé traditionnel utilisé dans l'industrie du silicium (photolithographie). La production de ces circuits a plus à voir avec l'impression de journaux que la fabrication actuelle de puces silicium. En particulier, la technologie d'impression par

jet peut être utilisée pour imprimer des matériaux conducteurs, isolants et semiconducteurs directement sur le substrat de manière additive, ce qui évite les étapes coûteuses de lithographie et de procédés sous vide généralement nécessaires pour fabriquer des puces. De telles méthodes de production bas-coût ouvrent la voie vers de nouvelles utilisations des circuits, pour l'identification radiofréquence (étiquettes RFID) par exemple, de tels produits peuvent révolutionner la logistique et, en générale, la manière d'utiliser les produits et les services.

Aujourd'hui, une compétition entre l'électronique imprimée et la microélectronique silicium n'est pas envisagée. Au contraire, l'électronique imprimée est en passe de devenir un élargissement du marché de l'électronique avec des applications nouvelles envisagées de par le très bas-coût obtenu par cette technologie grande surface (figure I.1).



**Fig. I.1 : Positionnement sur un graphique coût/complexité de l'électronique imprimée par rapport à la technologie silicium**

La faible mobilité des charges, intrinsèque aux semi-conducteurs organiques (SCOs), amène à penser que la faible fréquence de travail des transistors organiques limite significativement leur intégration dans les systèmes électroniques modernes. Bien que cela s'avère exact dans beaucoup de cas, les solutions offertes par l'électronique organique n'ont pas pour objectif de remplacer simplement l'électronique conventionnelle basée sur des matériaux plus performants en termes de mobilité comme le silicium cristallin. Par exemple, un transistor fonctionnant à 10 kHz devrait trouver des applications pour les matrices de commandes des écrans ou dans des dispositifs électroniques bas coût « jetables », comme des cartes d'accès ou de nouveaux contrôleurs radiofréquences dans la vie quotidienne.

## 2. Pourquoi l'impression en microélectronique ?

Le point de départ de l'intérêt porté aux techniques d'impression est un développement encourageant, durant les dernières années, de matériaux organiques et inorganiques, processables en solution, avec des propriétés électroniques accrues : ceci a d'ailleurs d'ores-et-déjà conduit aux premières applications commerciales. En dehors du développement des matériaux, dans la mise au point de technologies de production, la contrainte de coût est prépondérante. Jusqu'à aujourd'hui, la plupart des technologies utilisées provenaient de la microélectronique classique, adaptées aux conditions spécifiques du silicium. Les polymères possèdent des propriétés de mise en œuvre complètement différentes : ils sont notamment processables en solution. Cette propriété offre de nouvelles possibilités pour leur mise en œuvre et la réalisation de composants électroniques. L'impression est une de ces nouvelles opportunités. Elle permet, à partir d'un matériau en solution, de réaliser de manière additive un motif structuré, réduisant ainsi le nombre d'étapes de fabrication et la quantité de matériau consommé, contrairement à la photolithographie. De plus, l'impression s'applique aux substrats souples pour la réalisation de dispositifs électroniques flexibles.

L'intérêt pour l'impression est énorme en raison de son potentiel de productivité. La figure I.2 présente une comparaison des taux de production entre les presses standards utilisées en imprimerie et une ligne moderne de microélectronique silicium [1]. Considérons l'impression (graphique conventionnelle) comme un procédé de fabrication, il est clair que ce devrait être un des procédés permettant de produire les plus grands volumes avec un coût des plus faibles qu'il soit. Les presses d'impression peuvent fonctionner à des vitesses de plusieurs centaines de mètres par minute sur des substrats de plusieurs mètres de largeur. L'utilisation de ces techniques d'impression pour le dépôt de matériaux fonctionnels pourrait mener à la production de dispositifs électroniques sur de grandes surfaces à très bas-coût.

	Procédé Silicium	Impression	
		Offset	Gravure
Substrat	Wafer (W)	Rouleau	Rouleau
Taille du substrat	diamètre 0.3 m	largeur 1.2m	largeur 3.8m
Vitesse de production	6 000 W/semaine	15 m/s	15 m/s
Surface produite	88 000 m <sup>2</sup> /an	68 000 m <sup>2</sup> /h	205 000 m <sup>2</sup> /h
Temps d'impression d'une surface équivalente à un an de production		<b>1.9 h</b>	<b>0.6 h</b>

Fig. I.2 : Comparaison du taux de production avec les techniques d'impression et le procédé silicium conventionnel [1]

Une presse de gravure, par exemple, imprime une surface équivalente à celle produite en un an sur une ligne silicium en seulement 35 minutes (Fig. 1.2). Il est évident que de telles vitesses constituent un objectif. De fait, il sera difficile d'obtenir des vitesses équivalentes à l'impression papier dans un premier temps, d'autant plus que plusieurs couches seront nécessaires pour la réalisation d'un circuit. Néanmoins, la comparaison met en évidence la rupture totale que pourrait être l'impression en production microélectronique.

De plus, les procédés d'impression présentent l'avantage d'être reconfigurables plus facilement que les procédés classiques utilisés sur les lignes de production silicium, ouvrant la voie à des produits dont les caractéristiques sont pilotées par les préférences du consommateur plutôt que par les contraintes de la ligne de production (« application driven »).

Ainsi, le succès d'une fabrication bas-coût résidera inévitablement dans l'utilisation successive en continu (roll-to-roll) de techniques d'impression haute cadence pour réaliser des circuits électroniques organiques sur de grandes surfaces. Pour parvenir à cet objectif, des efforts de développement, non seulement sur de nouveaux matériaux, mais aussi sur les procédés utilisés pour leur mise en œuvre sont nécessaires. En annexe, je présente un bilan non-exhaustif des domaines d'applications visés.

### ***B. Démarche scientifique de l'étude***

Pour le développement des applications, certains progrès majeurs sont encore nécessaires. Ainsi, je propose de faire une analyse du besoin pour le développement des diverses applications visées. Ensuite, j'expliquerai l'approche qui fut mienne tout au long de cette thèse en réponse à ce besoin. Je détaillerai le plan de ce mémoire et, par la même occasion, ma démarche scientifique tout au long de cette étude.

#### **1. Analyse du besoin**

Les opportunités d'utiliser les matériaux organiques dans des circuits électroniques pour diverses applications nouvelles se développent de par les nouvelles fonctionnalités offertes par ces matériaux. Néanmoins, leur implémentation sera dictée par la possibilité de produire des dispositifs avec un coût significativement inférieur à celui nécessaire pour fabriquer des circuits électroniques conventionnels à base de silicium. Des transistors organiques performants ont été développés dans le passé, désormais un certain nombre d'avancées technologiques sont requises pour parvenir aux applications. De fait, le principal défaut actuel de l'état de l'art concerne les techniques de fabrication qui ne tirent pas parti du bas-coût potentiel de la technologie, car la réalisation d'un transistor comporte plusieurs étapes coûteuses : évaporation, photolithographie, ... Or, la contrainte de coût est essentielle pour l'émergence de la technologie. Le succès d'une fabrication bas-coût réside

certainement dans l'utilisation en continu des procédés d'impression pour la réalisation de circuits sur de grandes surfaces à l'image de l'imprimerie graphique.

D'autre part, pour utiliser ces technologies d'impression, ainsi que pour assurer la flexibilité des dispositifs électroniques, il est nécessaire de disposer d'un substrat plastique et d'un procédé de fabrication sur ce substrat.

Etant la brique élémentaire en électronique, le transistor doit montrer un niveau de performance minimum en réponse à l'application visée et cela de manière fiable. Le point très encourageant est que les transistors organiques atteignent, voir dépassent, les performances du silicium amorphe [2], avec des dispositifs à base de monocristaux organiques de pentacène [3] et de rubrène [4]. En dépit des excellentes performances de ces dispositifs, la fabrication à bas coût sur de grandes surfaces de transistors semble illusoire. L'évaporation sous vide de petites molécules organiques donne également des performances intéressantes [5], néanmoins il semble évident que cette approche n'apporte pas ou peu d'avantages en terme de coût, comparé au silicium amorphe. Inversement, la « processabilité » en solution des polymères conjugués ouvre la porte vers le bas-coût. Les polymères [6] sont clairement plus adaptés à la formation de films minces et, en fonction de la formulation, on peut obtenir la viscosité et les autres propriétés requises pour l'impression, reste à obtenir des films ordonnés pour arriver aux performances suffisantes pour l'application. Un inconvénient majeur des polymères conjugués est le dopage des couches, induit par l'oxygène, ce qui se traduit par une dégradation rapide des performances du transistor, en particulier le ratio On/Off diminue lorsqu'il est exposé à l'air. Un transistor haute performance se doit d'avoir un courant de sortie élevé, une fréquence de fonctionnement élevée et un rapport entre le courant à l'état « on » et « off » élevé (On/Off ratio). De plus, les transistors organiques sont aujourd'hui limités par des phénomènes parasites (résistance d'accès au canal, ...), ce qui va réduire les performances dans de nombreuses applications comme la transmission RF.

De nombreux dispositifs de l'électronique plastique sont dédiés à des applications portables, or, dans l'état de l'art, de nombreux dispositifs possèdent des tensions de fonctionnement incompatibles avec les applications (20-30V et souvent plus). Ainsi, il est primordial d'obtenir des transistors avec de faibles tensions de fonctionnement, reliées à la capacité de grille. Cette capacité est proportionnelle à la constante diélectrique de l'isolant de grille et inversement proportionnelle à son épaisseur. En général, les diélectriques organiques ont des constantes diélectriques relativement basses comparées à leur homologue inorganique. Or, une constante diélectrique élevée permet de réduire les tensions de fonctionnement du transistor, une nécessité pour aller vers l'application. La solution serait alors de réduire l'épaisseur de ce diélectrique pour atteindre des tensions de fonctionnement inférieure à 10V, voir 5V, mais il est très difficile de former des films

homogènes avec les épaisseurs correspondantes, et on se heurte à la limitation de l'effet tunnel.

Les principaux objectifs de cette thèse sont donc de définir, de développer et de valider des technologies et des concepts pour des applications en électronique plastique et, ainsi, d'initier les activités dans le domaine pour à terme aller vers une production en ligne bas-coût de circuits et systèmes à base de matériaux organiques. Les technologies développées pourraient servir notamment à produire une large gamme de produits, en partant du Tag RFID ultra-bas coût à de nouveaux dispositifs (capteurs, mémoires organiques, cellules solaires, ...). Les besoins spécifiques sont en particulier :

- le développement d'un procédé basé sur l'impression transposable à terme sur un procédé continu (« roll-to-roll »).
- le développement d'encres à base de nouveaux matériaux (conducteurs, semi-conducteurs et diélectriques) avec des propriétés améliorées (résistivité, mobilité,...) imprimables pour la réalisation de transistors organiques. Un effort particulier doit être fait sur le développement du matériau semi-conducteur pour parvenir à une stabilité et une mobilité accrues, tout en conservant la « processabilité » en solution.
- la réalisation de transistors sur support souple avec des performances avancées.

## **2. Approche proposée**

Dans ce paragraphe, je détaille ma démarche scientifique en réponse au besoin, défini précédemment, tout au long de l'exposé du plan de ce mémoire.

En guise d'introduction, je viens de présenter le cadre de l'électronique plastique, et plus particulièrement l'électronique imprimée, et ses domaines d'application. Pour les matériaux solubles, j'ai montré en quoi l'impression est une alternative intéressante aux techniques classiques.

Le composant élémentaire de tout dispositif électronique est le transistor. C'est pour cette raison que l'étude se focalise sur le développement de ce composant, brique de base de toute fonction électronique. Le travail consiste à développer et caractériser des transistors en intégrant la compatibilité avec l'impression par jet.

Dans le chapitre II, j'exposerai les concepts fondamentaux majeurs du transistor organique imprimé. Tout d'abord, la physique et le transport électronique dans les polymères conjugués et conducteurs seront abordés. Ensuite, après une présentation des diverses techniques d'impression, je me focaliserai sur l'impression par jet en présentant le principe, et les spécificités qui m'ont amené à me concentrer sur cette technique. Pour tirer le meilleur parti de la « processabilité » en solution des matériaux, il est nécessaire de développer un procédé de fabrication grande surface en rouleau pour réduire le coût. De plus, des



procédés additifs, comme l'impression par jet, sont préférables car ils permettent de réduire le nombre d'étapes de fabrication. Il est essentiel de se focaliser sur une technologie qui soit compatible avec une production industrielle de l'électronique polymère et je montrerai en quoi l'impression par jet présente de nombreux atouts par rapport à d'autres techniques d'impression. Enfin, la physique du transistor organique à effet de champ et l'extraction de ses paramètres électriques seront discutées, et un état de l'art détaillé du composant réalisé par voie en solution sera exposé.

Les résultats expérimentaux de ce travail sont regroupés dans les chapitres III à VII.

Le chapitre III sera dédié à l'impression par jet. Il débutera par une présentation de la plateforme d'impression développée pour cette étude : architecture et pilotage du système. Puis, afin d'améliorer la fiabilité et les caractéristiques de l'impression, je présenterai une étude paramétrique complète relative à cette technique : paramètres physiques du système, propriétés physico-chimiques de l'encre et du substrat. L'objectif sera donc d'évaluer l'impression par jet en termes de compatibilité avec les matériaux, de dimensions des motifs imprimés, de résolution,...

Dans le chapitre IV, après une pré-sélection de matériaux à notre disposition sur les bases de l'état de l'art, nous les caractériserons dans les conditions relatives au procédé d'impression par jet développé afin d'en tirer les meilleures performances. L'étude sera faite aussi bien pour le matériau semi-conducteur que le conducteur pour la réalisation des électrodes du composant et s'achèvera par la formulation des encres. La cible sera de définir des paramètres spécifiques pour les formulations d'encres et le procédé d'impression pour parvenir à un procédé fiable. Le but sera d'évaluer les possibilités d'optimisation des matériaux de l'état de l'art et d'en développer de nouveaux (améliorer la mobilité et la stabilité des semi-conducteurs organiques, réduire la résistivité des conducteurs imprimables,...). Ajouté à cela que la conservation de la « processabilité », i.e. l'impression par jet, est un critère primordial. La décision de se focaliser sur des matériaux spécifiques sera revue tout au long des travaux au fur et à mesure des expériences réalisées.

La technologie d'impression des transistors sera explicitée au chapitre V. Le but sera de développer un procédé de fabrication basé sur le jet de matière pour la réalisation de transistors. Mon approche est de réaliser des transistors organiques imprimés sur différents substrats, ces substrats constitueront le support mais également la structure de grille du composant, diélectrique et électrode de grille. Nous présenterons les différents supports, wafers silicium oxydés et substrat souple polymère, et les différentes architectures de composant réalisées par impression.

Le chapitre VI sera une compilation des caractérisations électriques des transistors imprimés et se découpera en trois parties. La première partie a pour objectif d'optimiser les conditions d'impression par jet du semi-conducteur, et ce par l'intermédiaire de structures-

test. Différents couples d'électrodes métalliques source et drain (S&D) et de semi-conducteurs organiques (SCOs) seront étudiés en fonction des conditions de dépôt et de recuit. Les performances respectives des transistors seront discutées, notamment en terme de résistance d'accès. A partir de transistors imprimés sur wafer silicium, l'objectif de la seconde partie est de sélectionner un couple imprimé S&D/SCO et de définir ses conditions de dépôt optimales associées. Les performances obtenues seront également discutées pour les différents couples et seront confrontées à celles obtenues avec des électrodes métalliques. Les résistances parasites S&D associées à l'interface électrode/SCO seront estimées et confrontées aux performances des dispositifs. La suite de la démarche consiste à transférer le (ou les) couple(s) imprimé(s) sélectionné(s) sur support souple pour la réalisation de transistors flexibles. Ce support plastique multicouche est recouvert d'un diélectrique de grille ultrafin pour la réduction de la tension de fonctionnement des transistors. La troisième partie présente la caractérisation de ces dispositifs. En parallèle, nous présenterons une caractérisation de capacités MOS (Métal/Oxyde/Semi-conducteur) afin d'étudier le contrôle électrostatique de grille avec ce diélectrique ultrafin.

En terme de conclusion générale, nous ferons un bilan des avancées réalisées dans cette thèse en réponse au besoin défini en introduction et les perspectives ouvertes par ce travail pour parvenir à l'application.

En résumé, ma démarche contribue à :

- la mise au point d'une technique bas-coût qu'est l'impression par jet.
- au développement d'un transistor optimisé en termes de performances électriques et de simplicité d'élaboration adaptée à la fabrication de masse et aux grandes surfaces.
- la réalisation de transistors sur support souple avec de basses tensions de fonctionnement.

### **BIBLIOGRAPHIE I**

- [1] Huebler, U. Hahn, W. Beier, N. Lasch, T. Fischer, Proc. of POLYTRONIC 2002, IEEE Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics, Zalaegerszeg, Hongrie
- [2] G.H.Gelinck et al., Nature Mater., 3, 106 (2004)
- [3] H.E. Katz, Chem. Mater., 16, 4748 (2004)
- [4] O.D. Jurchescu, J. Baas, T.T.M. Palstra, Appl. Phys. Lett., 84, 3061 (2004)
- [5] V. Podzorov, S.E. Sysoev, E. Longinova, V.M. Pudalov, M.E. Gershenson, Appl. Phys. Lett., 83, 3504 (2003)
- [6] H. Sirringhaus et al., Nature, 401, 685 (1999)

## CHAPITRE II – SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

---

# LE TRANSISTOR ORGANIQUE IMPRIMÉ : MATÉRIAUX, TECHNIQUES D'IMPRESSION ET PHYSIQUE DU COMPOSANT

---

<b>A. POLYMERES CONJUGUES : DU SEMI-CONDUCTEUR AU CONDUCTEUR ELECTRONIQUE .....</b>	<b>13</b>
1. <i>Physique des polymères conjugués</i> .....	14
a) Phénomène de conjugaison .....	14
b) Structure de bandes : De la molécule conjuguée au polymère conjugué .....	16
c) Introduction de charges - dopage .....	17
d) Porteurs de charge libres et déformation locale associée .....	20
e) Le désordre .....	22
2. <i>Transport de charges dans les polymères conjugués</i> .....	22
a) Différences avec les semi-conducteurs inorganiques .....	23
(1) Les liaisons intermoléculaires .....	23
(2) Impuretés dans les semiconducteurs organiques .....	23
b) Notions fondamentales .....	24
c) La conduction par saut : « Hopping » .....	25
d) Modèles .....	26
(1) Gaussian Disorder Model (GDM) .....	26
(2) Activation Energy Model .....	26
(3) Multiple Trapping and Release Model (MTR) .....	27
(4) Variable Range Hopping Theory (VRH) .....	27
(5) Charging Energy Limited Tunnelling (CELT) .....	28
3. <i>Chimie des polymères conjugués</i> .....	29
4. <i>Bilan</i> .....	30
<b>B. LES TECHNIQUES D'IMPRESSION : POURQUOI L'IMPRESSION PAR JET ? .....</b>	<b>33</b>
1. <i>Les techniques d'impression conventionnelles</i> .....	36

a) Sérigraphie .....	36
b) Flexographie.....	37
c) Offset lithographie .....	37
d) Gravure (Héliogravure).....	38
2. <i>L'impression par jet</i> .....	39
a) Les technologies d'impression par jet .....	39
(1) Historique et introduction .....	39
(2) Le jet continu.....	40
(3) Le jet « goutte à la demande ».....	41
(a) La technologie thermique .....	41
(b) La technologie piézoélectrique .....	42
b) Motivations .....	44
c) Etat de l'art de la technologie .....	45
(1) Performances techniques .....	45
(2) Quelques illustrations du potentiel du jet d'encre en microélectronique .....	47
(a) Ecrans .....	47
(b) Etiquettes RFID .....	50
(c) Electronique bas-coût et « smart objects » .....	51
3. <i>Bilan</i> .....	52
<b>C. TRANSISTOR ORGANIQUE A EFFET DE CHAMP : PHYSIQUE DU COMPOSANT .....</b>	<b>56</b>
1. <i>L'effet de champ</i> .....	56
2. <i>Principe physique du transistor organique</i> .....	57
a) Les différentes configurations .....	57
b) Principe physique.....	57
c) Les différents régimes suivant les polarisations de grille $V_G$ et de drain $V_D$ .....	59
(1) OTFT à canal P.....	59
(2) OTFT à canal N.....	63
d) Mobilité locale des porteurs de charge.....	63
3. <i>Caractérisation électrique et extraction des paramètres</i> .....	65
a) Régime linéaire .....	66
b) Régime de saturation .....	67
c) Extraction des paramètres .....	68
(1) Mobilité.....	68
(2) Tension de seuil .....	68
(a) Rapport $I_{On}/I_{Off}$ .....	69
(b) Pente sous le seuil S.....	69

(c) Validité des paramètres extraits .....	70
d) Vitesse des circuits.....	70
4. <i>Contact entre les électrodes source/drain et le canal</i> .....	71
a) Nature du contact source/drain avec un semi-conducteur organique .....	72
(1) Surfaces polymères .....	72
(2) Niveaux d'énergie mis en jeu .....	72
(3) Mise en contact.....	73
(4) Contact métal/polymère conjugué dopé.....	74
(5) Contact métal/polymère conjugué non-dopé .....	74
(a) Structure de bande .....	75
b) Mécanismes d'injection des porteurs de charge .....	76
(1) Emission thermoïonique.....	76
(2) Injection par effet tunnel.....	76
(3) Bilan des mécanismes d'injection .....	77
c) Caractère ohmique du contact .....	78
(1) Qu'est-ce qu'un contact ohmique ?.....	78
(2) Facteurs influents sur l'efficacité de l'injection .....	79
(a) Hauteur de barrière .....	79
(b) Mobilité .....	79
(c) Dopage .....	80
(d) Géométrie du dispositif.....	80
d) Optimisation de l'injection de charges.....	81
(1) Choix des électrodes.....	81
(2) Traitement de surface et modification de la structure électronique.....	81
e) Etats et dipôle d'interface .....	82
5. <i>Bilan</i> .....	83
<b>D. ETAT DE L'ART DU TRANSISTOR ORGANIQUE IMPRIME.....</b>	<b>86</b>
1. <i>Semi-conducteurs organiques solubles</i> .....	86
(1) Polymères conjugués.....	86
b) Oligomères et petites molécules .....	88
c) Matériaux inorganiques et hybrides .....	89
d) Fiabilité/Stabilité .....	89
2. <i>Transistors organiques imprimés</i> .....	90
3. <i>Circuits intégrés</i> .....	94
4. <i>Bilan</i> .....	95

## **A. Polymères conjugués : du semi-conducteur au conducteur électronique**

Dans les domaines de l'électricité et de l'électronique, les polymères ont longtemps été utilisés comme isolant. A partir de 1950, la recherche manifesta un vif intérêt pour l'étude de matériaux associant les propriétés mécaniques et la facilité de mise en œuvre des polymères, avec les propriétés électroniques des semi-conducteurs, voir des métaux. Deux méthodes furent étudiées pour les synthétiser :

- la première consista à introduire des charges métalliques dans une matrice polymère. Dans ce polymère "chargé", la conduction étant assurée par les particules introduites, on parlera de polymère conducteur extrinsèque pour souligner le caractère "étranger" des charges de conduction.
- la seconde méthode consista à créer des porteurs de charge mobiles sur la chaîne polymère. Ces matériaux sont appelés polymères conducteurs intrinsèques. Cette méthode de synthèse est véritablement née en 1977 à la suite des travaux de A. Heeger, A. MacDiarmid et H. Shirakawa [1] qui dopèrent le polyacétylène. Ces travaux ont été récompensés par l'attribution du prix Nobel de chimie en l'an 2000, aux trois auteurs pour "leurs rôles dans la découverte et le développement des polymères conducteurs électroniques".

C'est sur cette seconde classe de polymère, dit conjugués, que se porte notre intérêt car ils peuvent être rendu solubles dans des solvants organiques apolaires, en particulier par le greffage de chaînes alkyles sur le motif principal, ou polaire par dopage chimique, comme le Pedot/Pss (Polyéthylène dioxythiophène dopé par le polystyrène sulfonate) en solution aqueuse. De fait, les polymères conjugués insolubles, le polyacétylène par exemple, ne présentent aucun intérêt pour l'impression. Les polymères conjugués les plus courants sont présentés sur la figure II.A.1. La gamme de conductivité couverte par ces polymères conjugués est comparée à celle des trois classes de matériaux inorganiques (métaux, semi-conducteur et isolant) sur la Fig.II.A.1(e). La large gamme couverte s'explique par les différents taux de dopage.

Dans ce paragraphe, nous expliciterons l'origine du transport de charge et les mécanismes de transport dans les polymères conjugués, pour finir sur la chimie de ces matériaux.

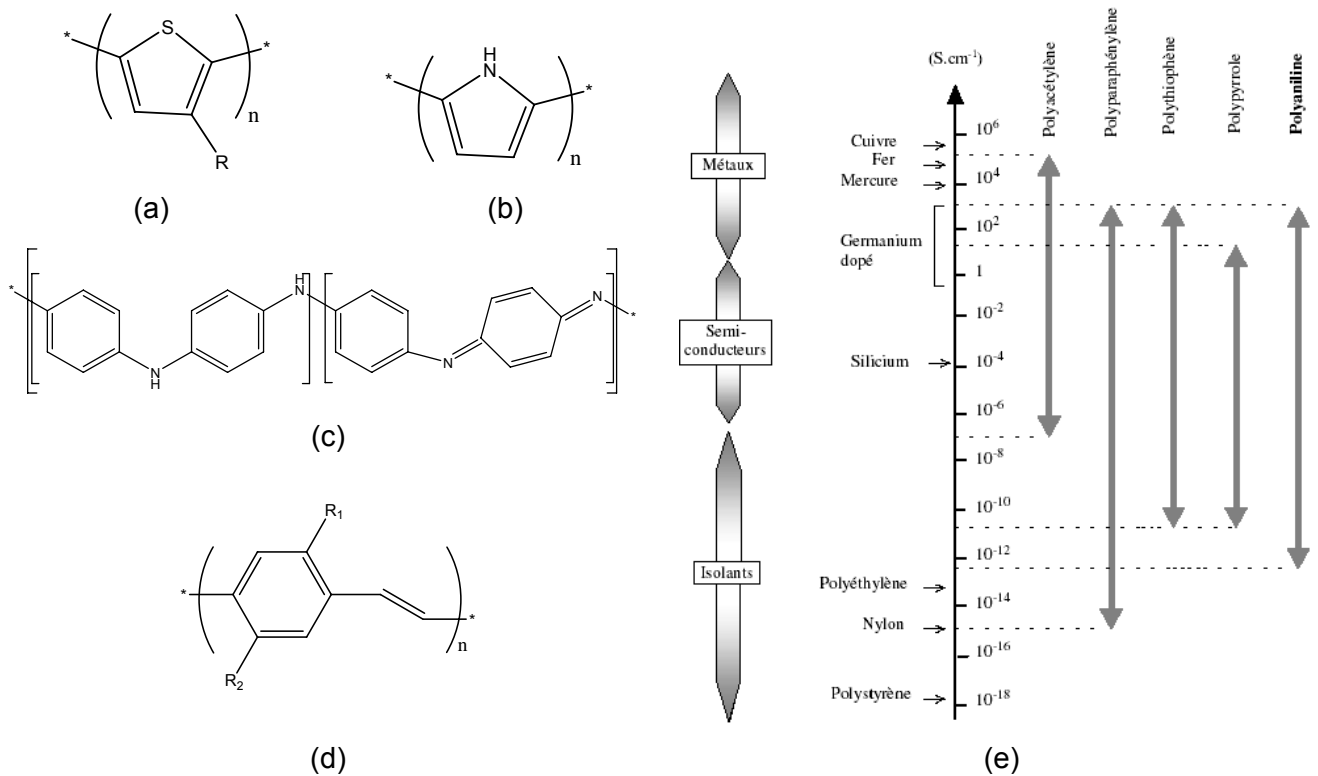


Fig. II.A.1 : Structure des polymères conjugués courants et comparaison de leur conductivité avec celle des matériaux inorganiques (e) : polythiophène et ses dérivés (a), polypyrrole (b), polyaniline (structure émeraude) (c), polyparaphénylène vinylène (PPV) et ses dérivés (d)

## 1. Physique des polymères conjugués

### a) Phénomène de conjugaison

Les liaisons simples C-C, dites covalentes, résultent d'un partage des électrons périphériques qui se déplacent alors sur des orbitales moléculaires, obtenues par superposition des orbitales atomiques, communes aux deux atomes. L'atome de carbone possède quatre électrons de valence, qui se répartissent entre l'orbitale 2s et les trois orbitales 2p ( $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ ). Cette liaison simple résulte du recouvrement d'une des orbitales hybrides  $sp^3$  de chaque atome de carbone. Ces liaisons (de type  $\sigma$ ) assurent la cohésion du squelette du polymère, car elles sont très stables. En conséquence, les électrons ne participent pas au transport et un matériau possédant ce type de liaison est isolant.

Lorsque deux atomes de carbone sont reliés par une double liaison, l'atome de carbone est dit d'hybridation  $sp^2$  (carbone trigonal plan). Il possède toujours ses quatre électrons de valence, mais n'a plus que trois voisins. Dans ce cas, l'un des électrons de valence du carbone trigonal, appelé électron  $\pi$ , se situe sur une orbitale atomique  $2p_z$  qui pointe perpendiculairement aux orbitales hybrides  $sp^2$ . Le recouvrement latéral de deux orbitales  $2p_z$  de deux carbones voisins forme une orbitale moléculaire  $\pi$  (liaison  $\pi$ ) (Fig. II.A.2(a) et (b)). Les électrons présents dans cette orbitale  $\pi$  peuvent passer librement d'un atome de carbone à un autre : ils sont délocalisés. La double liaison est donc constituée

d'une liaison  $\sigma$  et d'une liaison  $\pi$ . Notons qu'une simple liaison est plus longue (0,154 nm) qu'une double liaison (0,134 nm).

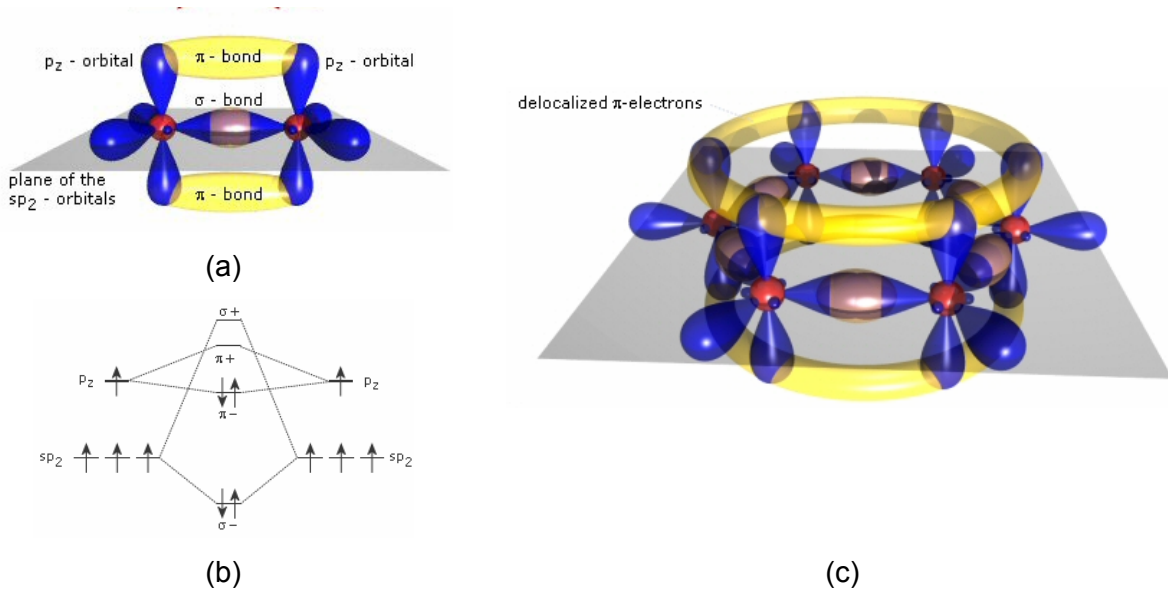


Fig. II.A.2 : Représentation des orbitales et des liaisons  $\pi$  et  $\sigma$  d'une molécule d'éthylène (hybridation  $sp^2$ ) (a, b), et d'un motif benzène(c) [3]

Si les atomes voisins possèdent eux aussi une orbitale  $2p_z$ , comme dans le cas du thiophène (fig. II.A.2(c)), un système d'électrons  $\pi$  délocalisés se crée sur l'ensemble de la molécule par recouvrement des orbitales  $2p_z$ . Les électrons  $\pi$  correspondants ne sont pas assignés à un atome particulier : c'est le phénomène de conjugaison. Ce système continu d'électrons  $\pi$  est à l'origine de la conduction dans les matériaux organiques conjugués.

Les polymères conjugués sont issus de la répétition régulière de monomères contenant des électrons  $\pi$ , de manière à obtenir une chaîne ne présentant pas d'interruption de la conjugaison. Dans ce cas idéal, le système d'électrons  $\pi$  est complètement étendu sur toute la chaîne macromoléculaire.

La dimérisation observée, i.e. l'alternance de simples et doubles liaisons, est attribuée à l'instabilité de Peierls [4]. Compte tenu du caractère quasi-unidimensionnel du système et du couplage de l'onde électron-phonon, les macromolécules minimisent leur énergie par la localisation des électrons sur une certaine distance, résultant en l'alternance de simples et de doubles liaisons, créant une modulation de la longueur de liaison C-C.

Le caractère conducteur, ou semi-conducteur, d'un matériau conjugué est dû à la présence d'un système d'électrons  $\pi$ , qui induit leur délocalisation et autorise le transport de charges à travers la molécule [2]. Dans un film, les orbitales  $\pi$  de molécules voisines doivent se chevaucher afin de permettre le déplacement des électrons et des trous entre les macromolécules (transport intermoléculaire). Néanmoins, les systèmes réels diffèrent de cette structure idéale parfaitement ordonnée par la présence de défauts (irrégularité d'enchaînement par exemple) qui interrompent la conjugaison. Cela signifie que les effets de



la conjugaison ne se propagent que sur une distance caractéristique appelée longueur effective de conjugaison. Cette dimension caractéristique est inférieure à la longueur réelle de la macromolécule.

### **b) Structure de bandes : De la molécule conjuguée au polymère conjugué**

Dans le modèle des bandes, la structure électronique d'un matériau renseigne sur ses propriétés électriques et permet de le classer parmi les métaux, les semi-conducteurs ou les isolants, suivant la largeur de sa bande interdite (ou gap). Les métaux sont des conducteurs car ils possèdent une bande de conduction partiellement remplie (pas de bande interdite). Les semi-conducteurs intrinsèques possèdent une bande de valence remplie et une bande de conduction vide, séparées par une bande interdite. La bande de conduction peut être peuplée, au détriment de la bande de valence, par la promotion d'électrons depuis cette dernière. L'énergie à fournir vaut  $E_g$  et correspond au gap. Les isolants possèdent une structure de bande similaire à celle des semi-conducteurs, mais la largeur de bande interdite est trop importante pour permettre le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction.

Le caractère semi-conducteur d'un matériau a pour base la présence d'une bande interdite dans sa structure électronique et sa présence n'est pas évidente dans les semi-conducteurs organiques. Néanmoins, les polymères sont décrits par un modèle de bandes analogue à celui des semi-conducteurs classiques (inorganiques). Le modèle classique de bandes n'est qu'une approximation, mais il permet d'aborder de manière qualitative la plupart des phénomènes observés dans les matériaux organiques.

Les orbitales moléculaires, issues de l'association de deux orbitales atomiques, peuvent avoir deux niveaux d'énergie (Fig. II.A.2(b)). L'interaction de  $n$  atomes produit  $2n$  niveaux d'énergie très peu espacés entre eux, dont  $n$  sont liants et  $n$  anti-liants. A la limite de la chaîne infinie, les orbitales moléculaires sont si proches en énergie qu'elles deviennent indiscernables et constituent une bande continue. Dans le cas de la liaison  $\pi$ , la plus basse énergie  $\pi$  est dite liante, formant la bande de valence HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), alors que la plus haute  $\pi^*$  est dite anti-liante, formant la bande de conduction LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). L'énergie nécessaire pour amener un électron du haut de la HOMO vers le bas de la LUMO est communément appelée gap du polymère. Ainsi, les propriétés électroniques d'une molécule conjuguée dépendent de la longueur de son système conjugué. Au fur et à mesure de l'allongement de la molécule (Fig. II.A.3) [5], l'écart entre chacun des niveaux  $\pi$ - $\pi^*$  diminue et la différence d'énergie entre les niveaux HOMO et LUMO diminue également.

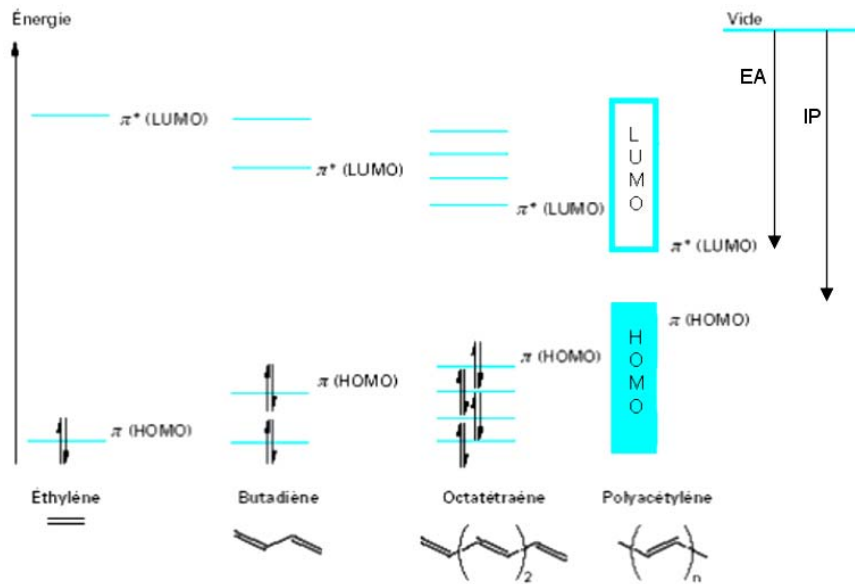


Fig. II.A.3 : Diagramme de l'évolution des orbitales moléculaires avec l'accroissement de la longueur de chaîne d'un polymère conjugué (cas du polyacétylène) (adaptée de [5])

Il apparaît déjà que ces matériaux conjugués, à l'état neutre, ne sont pas des métaux puisqu'ils n'ont pas de bandes partiellement remplies. L'ordre de grandeur du gap, entre 1,5 et 3 eV, les place dans la catégorie des semi-conducteurs à large gap. Par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, le potentiel d'ionisation (IP) et l'affinité électronique (EA) sont définies respectivement comme la différence entre le niveau de la HOMO, le niveau de la LUMO, et le niveau du vide (Fig. II.A.3).

### c) Introduction de charges - dopage

Le dopage d'un semi-conducteur intrinsèque (type silicium) consiste à modifier la densité des porteurs de charges par addition délibérée d'impuretés, en augmentant le nombre d'électrons (dopage n), ou de trous (dopage p). Les atomes d'impuretés occupent des positions de substitution dans le réseau du silicium. Des niveaux d'énergie apparaissent dans la bande interdite, soit près de la bande de conduction pour un donneur (dopage n), soit près de la bande de valence pour un accepteur (dopage p). Les impuretés sont facilement thermo-ionisées ( $E \sim 0,01\text{eV}$ ). Ainsi, soit des électrons passent dans la bande de conduction (dopage n), soit des trous apparaissent dans la bande de valence (dopage p). Une conduction est alors possible grâce aux porteurs introduits dans les bandes respectives.

Le terme de dopage a été étendu aux polymères conducteurs puisque c'est lors de l'introduction d'« impuretés » (contre-ions) qu'ils passent de l'état neutre, semi-conducteur, à l'état conducteur. Cependant, comparé au dopage des semi-conducteurs inorganiques, le dopage des polymères conjugués relève de processus différents. De plus, il est réalisé avec des taux de dopage de l'ordre de 10 à 30%, contre quelques ppm pour les inorganiques.

La conduction électronique, dans le cas des polymères conducteurs, et le transport des charges de façon générale nécessitent au préalable la création de porteurs de charges libres. Au niveau moléculaire, ceci implique une ionisation facile : soit par éjection d'électrons des plus hauts niveaux électroniques occupés de la molécule (HOMO), soit par capture d'électrons dans les plus bas niveaux électroniques inoccupés (LUMO). Ainsi, un polymère conjugué peut devenir conducteur grâce à l'introduction de charges par dopage chimique, ce qui se produit grâce à une réaction d'oxydation ou, plus rare, de réduction.

Dans le cas du dopage de type p, on extrait des électrons de la chaîne polymère. Cela donne naissance à une charge positive couplée à un électron non-pairé. Lors d'une réduction, on vient injecter des électrons dans la chaîne polymère.

Les espèces introduites lors du dopage chimique, souvent appelées dopant ou contre-ions, demeurent dans le matériau à proximité des chaînes polymères et assurent l'électroneutralité de l'ensemble. Leur présence à proximité des chaînes polymères n'est pas sans conséquence sur les propriétés de transport électrique du matériau. Il a été montré que leur rôle pouvait être déterminant dans la mise en solution [6], dans l'organisation structurale [7], .... Le polymère est donc transformé en un sel constitué de la chaîne polymère chargée (positivement ou négativement) et de contre-ions (Fig. II.A.4) [5].

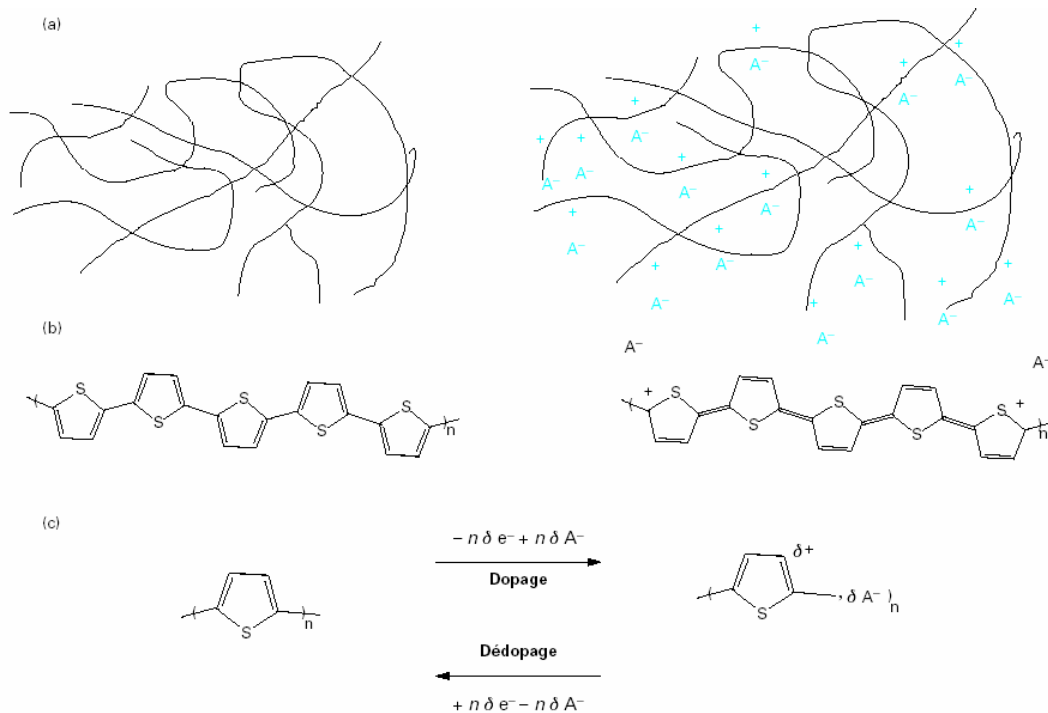


Fig. II.A.4 : Représentations de la réaction d'oxydoréduction réversible de dopage – dédopage du polythiophène à l'échelle du film (a), de la molécule (b) et réaction bilan (c) [5]

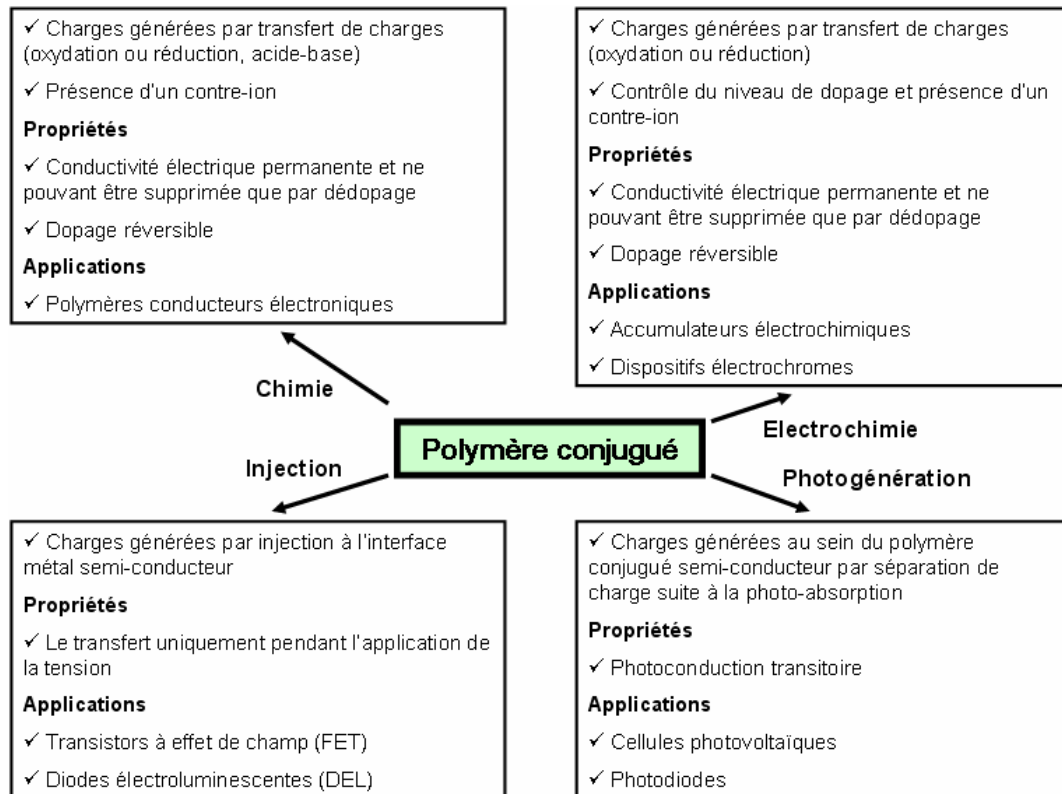
Suivant la nature chimique du monomère (thiophène, aniline, pyrrole, ...) et le mode de synthèse choisi, il sera possible d'obtenir le polymère sous sa forme non dopée (neutre), ou directement sous sa forme dopée (conductrice). Le dopage chimique est réalisé soit par des réactions d'oxydoréduction (cas des polythiophènes) ou acide-base (cas de la polyaniline).

Ces deux processus sont réversibles. Le taux de dopage  $\delta$  est généralement de l'ordre de 10 à 30%, ce qui signifie que l'on peut insérer un dopant (contre-ion) pour dix voire trois unités monomères [5]. Les charges électriques apparues sur la chaîne, ou plus exactement les porteurs de charges libres (trous ou électrons) sont à l'origine des propriétés conductrices du polymère. De semi-conducteur, le polymère est devenu conducteur électronique.

Généralement, on peut donc distinguer quatre procédés de génération de charges au sein des polymères conjugués :

- dopage électrochimique (oxydoréduction).
- dopage par équilibre acide-base.
- injection via un champ électrique entre deux électrodes lorsque la bande de conduction du métal est suffisamment proche de celle du polymère (LUMO) pour permettre le passage d'électrons (radical anion). De même, si la bande de conduction du métal est suffisamment proche de la bande de valence du polymère (HOMO), on va pouvoir y injecter des trous (radical cation).
- Photo-génération : l'absorption d'un photon crée une espèce excitée, exciton, composée d'une paire électron-trou (la chaîne est localement oxydée et réduite) qui peut se séparer en porteurs libres.

Ces divers procédés de génération de charges conduisent à des applications sous-tendues par des phénomènes chimiques et physiques différents (Fig. II.A.5).



**Fig. II.A.5 : Phénomènes et applications associés aux principales méthodes de génération de charges au sein des polymères conjugués (adaptée de [5])**

d) Porteurs de charge libres et déformation locale associée

En réalité, l'apparition d'une charge sur la chaîne conjuguée ne se traduit pas directement par la présence d'un trou dans la bande HOMO (ou d'un électron dans la bande LUMO). L'introduction d'une charge provoque une déformation locale de la chaîne et crée un état localisé dans la bande interdite : on parle de défaut chargé localisé. Cette propriété trouve son origine dans la capacité de la structure  $\pi$ -conjuguée d'accommoder toute perturbation des orbitales  $\pi$  par une modification de la géométrie sur une partie plus ou moins étendue de la molécule, relaxant ainsi les contraintes induites. L'explication de ce mécanisme physique tient au fait que la grande majorité des polymères conjugués sont composés de cycles aromatiques, qui possèdent deux structures résonantes (aromatique et quinonique) (Fig. II.A.6). La forme aromatique est plus stable. Pour déformer la chaîne, le plus économique d'un point de vue énergétique est de créer un défaut par perturbation des simples et doubles liaisons, on passe localement d'une forme aromatique à une forme quinonique (Fig. II.A.6.(B)).

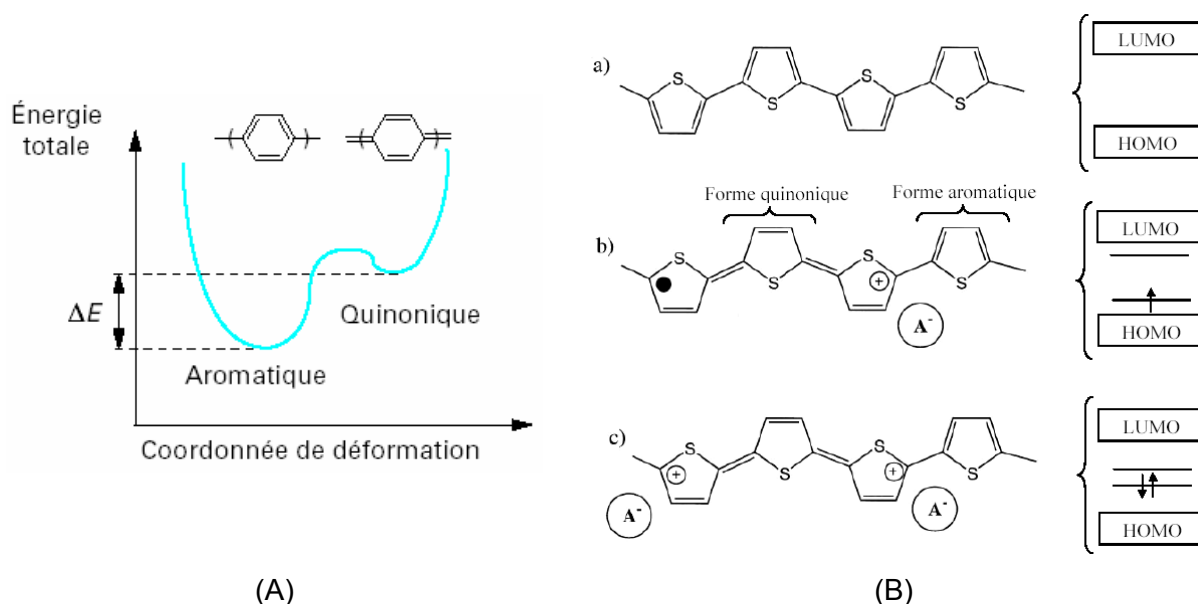


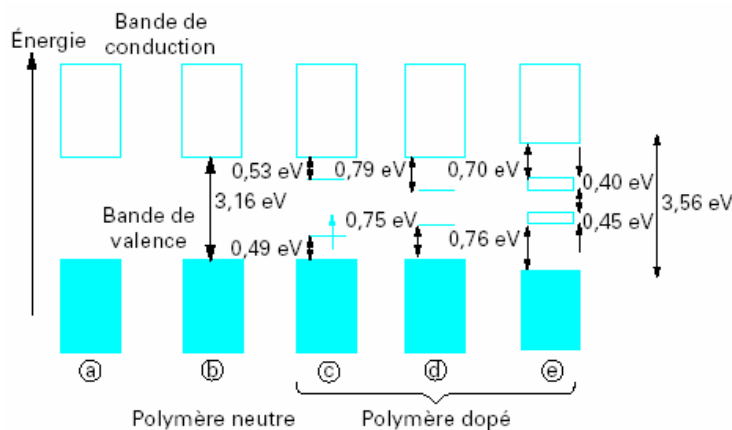
Fig. II.A.6 : Comparaison des niveaux énergétiques des formes aromatique et quinonique [5] (A), chaîne de polythiophène (B) neutre (forme aromatique) et structure de bandes associée (a), représentations schématiques d'un polaron (b) et d'un bipolaron (c)

Le passage de la forme aromatique à la forme quinonique a un coût énergétique (0,4 eV par monomère pour le PPV) . Ce coût en énergie pour la déformation mécanique est compensé par un gain  $\Delta E$  en énergie électronique (Fig. II.A.6(A)). L'étendue de la déformation résulte d'un équilibre entre le gain d'énergie dû au potentiel d'ionisation plus faible et l'énergie supplémentaire que demande chaque monomère quinoléique dans le segment déformé. La déformation est généralement limitée à 3-4 monomères.

L'interaction charge-déformation est appelée polaron (quasi-particule) par les physiciens, ion radical par les chimistes. Ce polaron est apte à se propager le long de la

chaîne conjuguée (contribution intra-chaîne à la conduction) ou de chaîne à chaîne (contribution inter-chaîne à la conduction) sous l'effet d'un champ électrique. Celui-ci est une entité localisée dû à l'étendue spatiale limitée de la déformation. Il est associé à deux niveaux énergétiques localisés dans la bande interdite (gap) (Fig. II.A.6(B)). L'électron non-pairé vient occuper le niveau le plus bas.

Lors de l'introduction d'une seconde charge, deux situations peuvent se présenter, un polaron supplémentaire peut naître sur un autre segment ou le polaron déjà présent peut être ionisé (via l'extraction de son électron non-pairé) pour former un bipolaron (Fig. II.A.6(b)). Le bilan énergétique serait favorable à la création de bipolarons [8] plutôt qu'à la formation de deux polarons. Lorsque le taux de dopage augmente, l'augmentation du nombre de bipolarons provoque le recouvrement des niveaux d'énergie intermédiaires et la création de bandes de bipolarons (Fig. II.A.7).



**Figure II.A.7 : diagramme de bande du polypyrrole neutre (non dopé) (a,b) et évolution du diagramme de bande avec l'accroissement du dopage (c) à (e) : polaron (c), bipolaron (d), recouvrement des niveaux bipolaroniques et formation de bandes (e) [5][9]**

Il faut noter que la formation d'un polaron, et/ou d'un bipolaron, maintient la bande de valence pleine et la bande de conduction vide : il n'y a pas apparition d'un caractère métallique. Il sera expliqué (§II.A.2) que la conduction est le fait de ces défauts localisés. Des mécanismes de saut transfèrent la déformation (polarisation) de la chaîne, d'un endroit à l'autre, avec l'intervention de modes de déformation du réseau (phonons). Chimiquement parlant, le transport de charges s'effectue par un processus d'oxydoréduction entre les segments de polymères. A ce stade de la description, il est important de rappeler que le dopage des polymères conjugués relève de processus différents de celui des semi-conducteurs inorganiques. Les espèces donneuses ou accepteuses sont introduites en forte concentration et à proximité des chaînes et non pas en substitution dans les chaînes. Ce type de dopage présente l'avantage d'être réversible et facilement contrôlable.

**e) Le désordre**

Un troisième concept important, après avoir cité ceux du dopage et de la structure conjuguée, est la notion de désordre. Le désordre a pour effet d'induire une localisation des états électroniques. Les origines de désordre se manifestent à différentes échelles. On parle de désordre homogène lorsque l'on se place à l'échelle moléculaire et de désordre hétérogène pour les échelles mésoscopiques et macroscopiques. Les causes de désordre homogène sont de deux types : le désordre chimique (défauts de polymérisation, défauts de conjugaison, bouts de chaîne) et le désordre de conformation (rotation des cycles autour des liaisons inter-cycles). Le désordre hétérogène fait, quant à lui, intervenir la notion de grains conducteurs ou d'îlots métalliques. On décrit le système par une alternance de zones fortement conductrices (parce que bien dopées et/ou bien ordonnées) et de zones isolantes (parce que peu dopées et/ou amorphes). Une même macromolécule peut appartenir partiellement à chacune des ces régions. S'il y a percolation des zones fortement conductrices dans la couche polymère, la mobilité des charges va alors augmenter. L'organisation du matériau, et donc la quantité et le type de défauts rencontrés sont déterminants quant aux propriétés de conduction. Le mode de synthèse chimique et la mise en forme interviennent de façon critique dans l'existence d'un ordre partiel au sein du matériau. En général, la conductivité croît quand la température augmente, reflétant la conduction par sauts caractéristique des matériaux désordonnés à états localisés.

**2. Transport de charges dans les polymères conjugués**

Il n'existe pas de théorie générale sur les propriétés de conduction dans les polymères conjugués. On peut, néanmoins, dégager à l'aide de l'ensemble des travaux de recherche effectués jusqu'à ce jour, un certain nombre d'éléments essentiels à la compréhension des phénomènes de transport dans les polymères. De fait, le transport de charges dans les matériaux organiques est un phénomène très complexe. Leur comportement peut varier drastiquement suivant de nombreux paramètres physiques comme la température, la densité de porteurs, l'intensité du champ électrique, la distribution en énergie des porteurs, ... De plus, des facteurs expérimentaux viennent compliquer la donne : présence de sites pièges pour les porteurs, inhomogénéité des matériaux, ... Nous allons résumer ici les principaux modèles développés pour ces matériaux désordonnés. Certains avaient été à l'origine développés pour le silicium amorphe, tandis que des publications plus récentes présentent des modèles basés sur des observations expérimentales (dépendance de la mobilité avec la température, le champ électrique, ...).

**a) Différences avec les semi-conducteurs inorganiques**

**(1) Les liaisons intermoléculaires**

Une différence notable des solides organiques, par rapport aux solides inorganiques, est que les entités moléculaires, qui les composent sont maintenues entre-elles par des liaisons faibles de type Van der Waals, contrairement aux liaisons intra-moléculaires covalentes, qui sont plus fortes. Au contraire, dans les semiconducteurs inorganiques, les atomes sont liés par des liaisons covalentes fortes (318 kJ/mol pour le silicium). Ainsi, les interactions entre molécules sont donc faibles (< 40 kJ/mol) et, en conséquence, la mobilité intermoléculaire des charges est limitée. En somme, la structure de bande pour les matériaux organiques est localisée et non délocalisée sur toute la structure. La structure électronique d'un matériau polymère conserve de nombreuses caractéristiques de celle d'une chaîne isolée et les niveaux HOMO et LUMO sont localisés au niveau de la molécule.

**(2) Impuretés dans les semiconducteurs organiques**

La pureté du matériau actif est essentielle pour les performances des dispositifs électroniques, ainsi que leur fiabilité en fonctionnement [10]. Dans les matériaux organiques conjugués, le type d'impuretés et leurs effets sur les performances sont très différents comparés au cas des semiconducteurs inorganiques. Les impuretés de substitution, comme le bore ou le phosphore, introduit lors du dopage, peuvent induire des changements de conductivité sur plusieurs ordres de grandeur dans les semiconducteurs inorganiques, comme le silicium, avec seulement un atome substitué sur  $10^{12}$  atomes. En effet, chaque atome substitué change l'état de valence des atomes voisins dans le réseau. Néanmoins, il n'existe pas de réseau ordonné équivalent avec des liaisons covalentes dans les solides organiques. La force cohésive entre 2 chaînes voisines de polymère est assurée par des forces de Van der Waals et la liaison ainsi formée ne met pas en jeu un partage d'électrons entre molécules voisines. Ainsi, les impuretés ne forment pas nécessairement des défauts de substitution électriquement actifs. Cependant, les impuretés peuvent, par exemple, former des pièges profonds ou des sites de recombinaison, et, si elles sont ioniques, contribuer à la charge du matériau. Ainsi, bien que les effets des impuretés soient sensiblement différents par rapport aux matériaux inorganiques, elles peuvent néanmoins influencer fortement les propriétés électriques des matériaux organiques.

Les chaînes polymères en solution ont une certaine distribution en poids moléculaire, dépendant de la longueur de la chaîne. Ainsi, on cherche en général, à les fractionner par chromatographie par exemple. Néanmoins, une concentration d'impuretés inférieure à 1% reste un challenge.



Une meilleure purification est possible avec les petites molécules, ou oligomères : la concentration résiduelle d'impuretés peut alors être réduite à  $10^{-4}$ , ce qui reste, néanmoins, très élevée comparée au matériau inorganique comme le silicium ( $10^{-12}$ ).

### b) Notions fondamentales

La conductivité  $\sigma$  d'un matériau est donnée par la relation  $\sigma = ne\mu$ , où  $n$  est le nombre de porteurs de charges par unité de volume,  $e$  la charge et  $\mu$  la mobilité. Cette dernière est directement proportionnelle à la durée moyenne de l'intervalle de temps  $\langle\tau\rangle$  qui sépare deux collisions successives sur le réseau ou sur une impureté, c'est-à-dire à son temps de libre parcours moyen. Dans un métal, le nombre de porteurs de charge  $n$  reste constant ( $10^{23}$  électrons/cm<sup>3</sup>) et sa conductivité croît lorsque la température diminue parce que la mobilité augmente :  $\mu \approx T^{-n}$ . A l'inverse, dans les semi-conducteurs intrinsèques, la conductivité décroît de manière exponentielle quand la température diminue parce que les porteurs doivent être excités thermiquement pour "sauter" le gap et entrer dans la bande de conduction ( $n$  est thermiquement activé). Quand la température s'élève,  $n$  croît très rapidement, alors que  $\langle\tau\rangle$  décroît nettement plus lentement. Il en résulte que  $\sigma$  est une fonction croissante de la température :  $\sigma \propto \exp(-E_g / 2k_B T)$ , où  $k_B$  est la constante de Boltzmann. Pour un semi-conducteur extrinsèque, la conductivité est essentiellement contrôlée par la densité  $n$  de porteurs de charge, c'est-à-dire le dopage.

Les notions qui distinguent les propriétés de conduction des polymères de celles des métaux et des semi-conducteurs sont les notions de désordre, de conjugaison et de dopage. Le comportement de la conductivité des polymères conducteurs dopés est intermédiaire entre le métal et le semi-conducteur extrinsèque. Dans les polymères conjugués, la conductivité est influencée par les deux paramètres que sont la densité des porteurs de charge  $n$ , et leur mobilité. Le nombre de porteurs de charge est constant avec la température mais la conductivité diminue généralement avec celle-ci, contrairement à celle d'un métal, mais de manière moins importante que dans le cas des semi-conducteurs inorganiques intrinsèque. Cette particularité est caractéristique des matériaux désordonnés ou la conduction s'effectue par saut ("hopping"=processus de saut assisté par les phonons) entre états localisés (cf. §II.A.2.c), ce qui est une différence notable avec les semi-conducteurs inorganiques, où les électrons de la bande de conduction bougent librement à travers des états délocalisés.. Dans la très grande majorité des polymères conjugués ayant des conductivités inférieures à 100 S/cm, et au moins à "basse" température, la conductivité suit une loi du type :

$$\sigma(T) \propto \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^\gamma\right] \quad \text{avec } \frac{1}{4} < \gamma < \frac{1}{2} \quad (1)$$

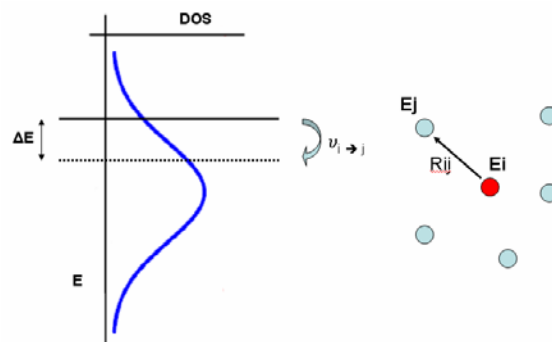
La loi de comportement en température serait donc plus proche de celle d'un semi-conducteur intrinsèque (où  $\gamma = 1$ ), pour lequel le nombre de porteurs est thermiquement activé. Or, dans un polymère conducteur, comme dans un métal, le nombre de porteurs de charge ne dépend de la température. La dépendance en température reflète ici celle de la mobilité des porteurs de charge : elle diminue vers les basses températures, alors qu'elle augmente dans le cas d'un métal.

Pour les matériaux possédants de très forts taux de dopage et des conductivités plus élevées ( $\sigma > 100$  S/cm), un comportement métallique est mis en évidence. Le très fort taux de dopage induit une densité de charge suffisamment élevée pour que le couplage coulombien entre charge libre et charge fixe devienne suffisamment faible. La situation est alors analogue à celle d'un métal où les électrons de conduction sont découplés du réseau.

### c) La conduction par saut : « Hopping »

Différents modèles basés sur des représentations microscopiques du matériau très différentes conduisent au même type de dépendance formelle de la conductivité en fonction de la température définie au paragraphe précédent. Ce type de loi est attribué à un mécanisme de conduction par saut entre états localisés.

Ce mécanisme fait appel à la notion de densité d'états électroniques. La densité d'états (Density Of States, DOS) correspond à la distribution en énergie des différents états électroniques pouvant accueillir des porteurs de charges (trous ou électrons). Compte tenu du désordre dans les polymères, cette densité d'état est souvent modélisée sous forme d'une gaussienne [11] (Fig. II.A.8).



**Fig. II.A.8 : Représentation gaussienne de la densité d'états électroniques (DOS) et illustration du mécanisme de « hopping »**

La probabilité de saut d'un site occupé vers un site vide sur une distance  $R_{ij}$  est décrite par l'équation de Miller-Abraham [12]. Cette probabilité vaut 1 pour un saut vers un site plus bas en énergie. La probabilité de saut entre un site occupé  $i$  et un site vide  $j$  est :

$$v_{i \rightarrow j} = v_0 \exp(-2\gamma R_{ij}) \begin{cases} 1 & \text{pour } E_j < E_i \\ e^{\left(-\frac{E_j - E_i}{k_B T}\right)} & \text{pour } E_j > E_i \end{cases}$$

où  $E_i$  et  $E_j$  sont les énergies des différents sites séparés par une distance  $R_{ij}$ ,  $\gamma^{-1}$  représente la longueur de décroissance de la fonction d'onde,  $v_0$  un facteur de proportionnalité.

Le terme « hopping » correspond au franchissement de barrières de potentiel par effet tunnel. Entre ces états localisés, l'effet tunnel est assisté par les vibrations du réseau, les phonons, et la quantité de ces vibrations augmente avec la température.

Ce processus présente deux facteurs limitants : la distance séparant 2 sites et l'écart énergétique entre ces sites. La mobilité des porteurs est activée thermiquement.

#### **d) Modèles**

##### **(1) Gaussian Disorder Model (GDM)**

Le modèle de Bässler et al. est basé sur l'existence d'un désordre moléculaire qui induit un désordre énergétique, puisque l'énergie potentielle d'interaction dépend de la position relative des particules voisines [11]. Ainsi, le mécanisme de transport par saut est modélisé par une distribution de sites accessibles aux porteurs de charge, pour lesquelles l'énergie du porteur est donnée par une distribution gaussienne :

$$g(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{E^2}{2\sigma^2}\right)$$

L'énergie  $E$  est mesurée relativement au centre de la densité d'état (density of states, DOS), et  $\sigma$  décrit la largeur de la gaussienne. Le transport est supposé être contrôlé par une probabilité de saut de type Miller-Abrahams [12].

##### **(2) Activation Energy Model**

En 1972, Gill a décrit le transport dans le poly-n-vinylcarbazole (PVK) [13]. Il a observé que la mobilité des porteurs était activée thermiquement avec une énergie d'activation importante. En se basant sur le principe d'Arrhenius, il présenta donc (i) la mobilité comme un processus activé, (ii) une énergie d'activation dépendant du champ électrique, décroissante lorsque le champ électrique augmente et (iii) les données s'extrapolant à une température finie commune  $T_0$ . L'expression générale de ce modèle est :

$$\mu = \mu_0 \exp\left[-\frac{\Delta E_a}{k_B T}\right] \exp\left[\beta \sqrt{E} \left(\frac{1}{k_B T} - \frac{1}{k_B T_0}\right)\right]$$

où  $\mu_0$  est un préfacteur de la mobilité,  $\Delta E_a$  l'énergie d'activation,  $\beta$  le facteur de dépendance du champ ( $\beta=2,7 \cdot 10^{-5} \text{ eV}(\text{V/m})^{-0,5}$ ) et  $T_0$  la température à laquelle la dépendance avec le champ disparaît.

### (3) *Multiple Trapping and Release Model (MTR)*

Dans le modèle MTR [14], le transport provient de la conduction de porteurs dans une bande délocalisée en interaction avec des niveaux localisés, qui jouent le rôle de pièges. L'hypothèse est faite que la majeure partie des porteurs est piégée dans les états localisés, et que la quantité de porteurs relâchés vers des niveaux de transport délocalisés dépend du niveau d'énergie de ces états localisés, de la température et de la tension de grille. Le modèle MTR de Horowitz [15] basé sur le modèle de Le Comber [14] présente une dépendance de la mobilité avec la tension de grille qui provient de la quantité de charges localisées dans les pièges relâchées. Cette quantité de charge relâchée dépend de la position du niveau de Fermi à l'interface isolant/semiconducteur modulée par la tension de grille. La limitation de ce modèle est que l'existence d'états délocalisés sur une longue distance est très improbable dans les polymères conjugués.

### (4) *Variable Range Hopping Theory (VRH)*

Vissenberg et Matters ont proposé le concept de "Variable Range Hopping" (VRH) comme mécanisme de transport de charges dans les matériaux organiques amorphes pour le transistor organique [16][17]. Cette théorie s'appuie sur le transfert par effet tunnel thermiquement activé des porteurs de charge entre états localisés plutôt que l'activation des porteurs vers un niveau de transport. Les porteurs de charge peuvent soit sauter sur une courte distance avec une énergie d'activation élevée, soit sauter sur une longue distance avec une énergie d'activation faible. Le modèle est basé sur une distribution de densité d'états (DOS) :

$$g(E) = \frac{N_t}{k_B T_0} \exp\left(\frac{E}{k_B T_0}\right)$$

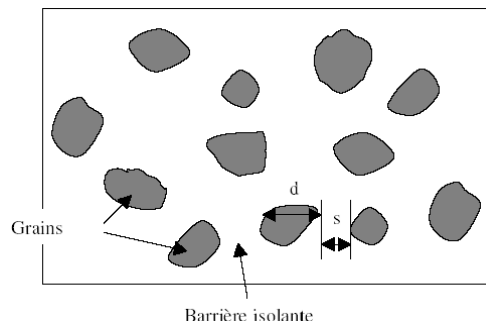
où  $N_t$  est le nombre d'états par unité de volume, et  $T_0$  un paramètre qui indique la largeur de la distribution. Les propriétés de transport sont déterminées par la queue de cette densité d'états, supposée pour de faibles densités de porteurs et de basse température.

De plus, Vissenberg et Matters ont reporté expérimentalement que la dépendance en température de la mobilité suit une simple loi d'Arrhenius ( $\propto [-E_a/(k_B T)]$ ), où l'énergie d'activation dépend de la tension de grille. La diminution de  $E_a$  lorsque la tension de grille augmente découle du remplissage par les charges accumulées des états profonds. Ainsi, tout porteur de charge additionnel va occuper un site avec un niveau d'énergie plus élevée et

moins d'énergie sera requise pour activer le saut vers un site voisin, d'où l'augmentation de la mobilité avec  $V_g$ .

**(5) Charging Energy Limited Tunnelling (CELT)**

Pour des polymères conjugués dopés suffisamment, une approche différente du problème a été proposée [18], en adaptant aux polymères conducteurs électroniques un modèle décrivant le mécanisme de conduction dans les matériaux désordonnés [19] : Charging Energy Limited Tunnelling. Le modèle CELT a été initialement proposé pour les métaux granulaires dans lesquels le phénomène de conduction est supposé avoir lieu entre les grains conducteurs de petites tailles séparés par des barrières isolantes [20-23] (Fig. II.A.9). L'adaptation aux polymères conjugués prend en compte les spécificités de ces matériaux fortement désordonnés (hétérogénéités de dopage par exemple). L'intérêt fondamental de ce modèle réside dans la description de l'origine et des caractéristiques des grains conducteurs dans les polymères conjugués. Les grains sont décrits comme des « amas polaroniques » fortement dopés et les contre ions agissent comme des potentiels attractifs pour le porteur de charge, ils facilitent l'effet tunnel entre les chaînes polymères. La conductivité est gouvernée par un mécanisme de saut entre ces « amas polaroniques » très conducteurs séparés par des zones à faible taux de dopage. Dans ce modèle intervient au moins une autre échelle de longueur : la taille des grains  $d$  (et/ou la distance entre grains  $s$ ).



**Fig. II.A.9 : Représentation schématique des systèmes dans le cadre du modèle de désordre**

Pour calculer le taux de transition, la distance entre états localisés est remplacée par la distance entre les surfaces des grains et l'expression de  $\Delta_{ij}$  est remplacée par :  $\Delta_{ij} = E_i + E_j + |E_i - E_j|$ . Les termes  $E_i$  et  $E_j$  correspondent à l'énergie de charge, c'est à dire l'énergie qui correspond à l'ajout ou au retrait d'un électron du grain métallique. Elle est liée aux dimensions géométriques du problème par la capacité de chaque grain qui est inversement proportionnelle à son diamètre.  $|E_i - E_j|$  est l'énergie d'activation du processus de saut.  $\Delta_{ij}$  est donc une fonction des paramètres géométriques  $d$  et  $s$ . Sheng et al. [21-23] ont calculé la variation thermique de la conductivité et ont obtenu un exposant  $\gamma$  voisin de 1/2 (relation (1)).

### **3. Chimie des polymères conjugués**

Lors de la polymérisation, des défauts d'enchaînements, des branchements, des réticulations, des isomérisations peuvent apparaître. Les polymères synthétiques n'ont donc pas la structure idéale résultant de l'enchaînement régulier théorique des unités structurales. Le polymère est un objet statistique, caractérisé par des masses moyennes et une polydispersité. Dès lors, les propriétés du polymère sont affectées par toutes ces sources de variations par rapport à la structure idéale. Il convient donc d'obtenir des structures moléculaires fiables afin de pouvoir établir des relations structures-propriétés et obtenir des matériaux de façon reproductible en vue d'applications (§II.A.2.a.2).

En terme d'ingénierie moléculaire des polymères conjugués, différents critères sont à l'origine des choix du monomère (nature chimique et structure) et du dopant (organique ou inorganique). On peut mentionner l'amélioration de la solubilité qui conditionne sa mise en œuvre, celle-ci est réalisée généralement par greffage de groupements latéraux alkyles (R sur la fig. II.A.10). La structure chimique du monomère influe aussi sur la stabilité des propriétés des polymères neutres et dopés vis à vis de la température, de l'atmosphère, du temps. Le comportement du point de vue électronique du polymère (potentiel d'ionisation, affinité électronique, largeur de bande interdite, ...) dépend aussi de sa structure. Pour cela, on joue sur la nature chimique du monomère, la substitution éventuelle par des groupements (donneurs et/ou attracteurs), la régiorégularité, ... Ce dernier point est particulièrement important pour l'injection des porteurs dans le matériau. De fait, le potentiel d'ionisation (niveau HOMO) et l'affinité électronique (niveau LUMO) conditionnent le choix des électrodes permettant l'injection des trous et des électrons, respectivement. En particulier, augmenter l'affinité électronique permet d'éviter l'emploi d'électrodes injectrices d'électrons (calcium ou magnésium par exemple) trop aisément oxydables à l'air dans le cas des polymères semi-conducteurs de type n. Il s'agit dans ce cas de synthétiser des polymères dont la LUMO est voisine de la fonction de travail d'une électrode métallique stable à l'air, de façon à faciliter l'injection et le transport des charges.

D'autre part, la méthode de synthèse influe sur les propriétés du matériau en autorisant, par exemple : le contrôle de la conductivité (nature du monomère et du dopant), la taille des séquences conjuguées (l'insertion d'un groupement dans le système conjugué implique une rupture de la conjugaison et introduit une flexibilité), la régiorégularité (Fig. II.A.10), ... Il faut noter l'importance de cette régiorégularité, qui principalement influe sur l'arrangement et l'empilement des chaînes. Cette grandeur, exprimée en %, représente la proportion de monomères avec un enchaînement tête-à-queue (head-to-tail, HT). Pour un polythiophène non régiorégulier dopé, la conductivité est de 20 S/cm, contre plus de 100 S/cm pour un polythiophène régiorégulier.

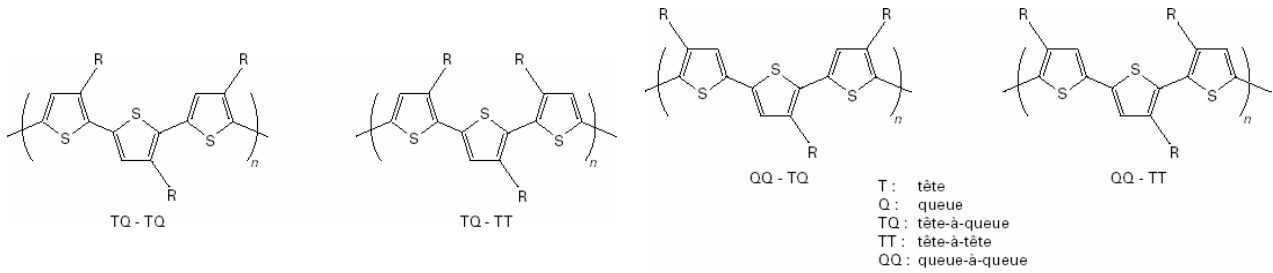


Fig.II.A.10 : Enchaînements obtenus lors des synthèses de polythiophènes [5]

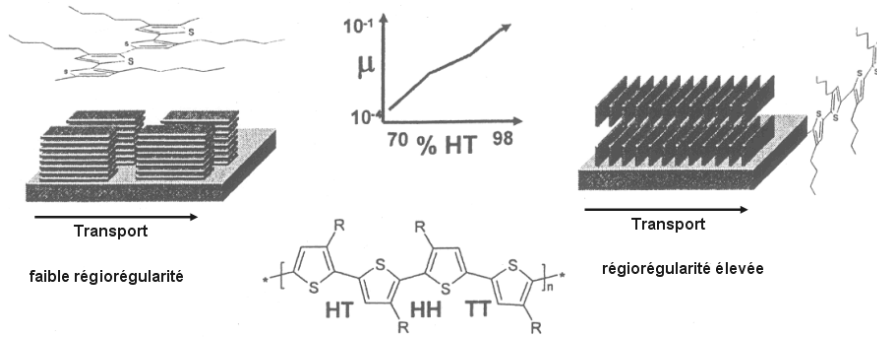


Fig. II.A.11 : Empilement des molécules de P3HT en fonction de sa régiorégularité et ses effets sur la mobilité

Pour un polythiophène non dopé, en plus des conditions de dépôt, la mobilité dépend fortement de la régiorégularité [24]. Des analyses par diffraction X sur le poly(3-hexylthiophène) (P3HT) ont montré deux orientations préférentielles (Fig. II.A.11), avec une variation de mobilité supérieure à un facteur 100 [24]. Dans la conformation coplanaire, la mobilité élevée de  $0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  reflète un transport efficace dans la direction de l'empilement  $\pi$ - $\pi$ . Une importante régiorégularité favorise cet empilement et donc le recouvrement des systèmes  $\pi$  de 2 molécules voisines.

#### 4. Bilan

Dans le cas idéal, la conduction dans les polymères conjugués se fait le long de la chaîne principale. Il s'agit donc d'une conduction intra-chaîne. Si la conjugaison des électrons  $\pi$  est suffisamment étendue, on s'attend à ce que la mobilité des porteurs soit importante. Cependant, l'existence quasi-systématique de défauts structuraux entraîne une rupture de la conjugaison. La mobilité s'en trouve considérablement réduite. La longueur de conjugaison le long d'une chaîne de polymère n'est donc jamais suffisante pour assurer à elle seule le transport des charges dans un film organique. Par conséquent, la conductivité électrique nécessite la contribution d'un transport entre les chaînes de polymère. Le transport inter-chaînes est issu du chevauchement des orbitales  $p_z$  de deux chaînes voisines, offrant la possibilité aux charges de passer d'une chaîne à une autre. La conduction inter-chaînes n'est donc possible que si la structure du polymère est bien ordonnée. Or, les polymères ne sont jamais à l'état cristallin, ce qui explique que les valeurs

de mobilité atteintes pour les polymères sont encore loin de celles des semi-conducteurs inorganiques.

Les polymères conducteurs électroniques possèdent, comme les métaux, un nombre de porteurs de charge constant (indépendant de la température) et doivent être dopés, comme les semi-conducteurs, pour présenter des valeurs de conductivité élevées. Mais ils diffèrent de ces deux classes de matériaux, tout d'abord par la nature des porteurs de charge, qui ne sont pas des électrons ou des trous délocalisés dans les bandes de conduction ou valence, mais des défauts chargés localisés dans la bande interdite (polarons, bipolarons). La conduction procède alors par sauts de porteurs de charge d'un état localisé à un autre et non par propagation des électrons ou des trous dans un réseau. De plus, concernant le dopage, il diffère de celui d'un semi-conducteur dans le fait que les états apparus dans la bande interdite sont intrinsèques à la chaîne polymère : il ne s'agit pas de niveaux appartenant au dopant.

Un certain nombre de modèles a été proposé pour décrire le transport de charge dans les matériaux conjugués, nous avons cité les principaux. Bien qu'ils prennent tous en compte la notion de désordre inhérente aux semi-conducteurs organiques, aucun n'est capable d'expliquer entièrement la complexe dépendance de la mobilité avec la température et le champ électrique. En particulier, il faut également tenir compte dans un modèle de la dépendance avec le champ électrique. De fait, l'application d'un champ électrique modifie les caractéristiques du transport par « hopping » car la DOS est modifiée par le potentiel appliqué réduisant la barrière d'énergie moyenne pour un saut vers un état plus haut en énergie dans la direction du champ (pour une charge positive).

### BIBLIOGRAPHIE II.A

- [1] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 16, 578 (1977)
- [2] T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.P. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers, Second Edition*, Marcel Dekker, New York (1998)



- [3] <http://www.orgworld.de/>
- [4] R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Oxford Univ. Press, Londres (1956)
- [5] A.-J. Attias, *Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques*, Techniques de l'Ingénieur, E1862
- [6] A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Synth. Met.*, 69, 85 (1995)
- [7] R. S. Kohlman, J. Joo, Y. Z. Wang, J. P. Pouget, H. Kaneto, T. Ishiguro, A. J. Epstein, *Phys. Rev. Lett.*, 74, 773 (1995)
- [8] J. L. Brédas, G. B. Street, *Acc. Chem. Res.*, 18, 309 (1985)
- [9] B.R. Saunderson et al., *Chem. Mater*, 7, 1082-1094 (1995)
- [10] S.R. Forrest, *Nature*, 428, 911 (2004)
- [11] H. Bässler, *Phys. Stat. Sol. B*, 175, 15 (1993)
- [12] A. Miller, E. Abrahams, *Phys. Rev.*, 120, 745 (1960)
- [13] W.D. Gill, *J. Appl. Phys.*, 43, 5033 (1972)
- [14] P.G. Le Comber, W.E. Spear, *Phys. Rev. Lett.*, 25, 8, 509 (1970)
- [15] G. Horowitz, R. Hajlaoui, P. Delannoy, *J. Phys. III*, 5, 4, 355 (1995)
- [16] M.C.J.M. Vissenberg, M. Matters, *Phys. Rev. B.*, 57, 12964 (1998)
- [17] M.C.J.M. Vissenberg, thèse, Université de Leiden (1999)
- [18] G.E. Pike, C.H. Seager, *Phys. Rev. B.*, 10, 1421 (1974)
- [19] L. Zuppiroli, M. N. Bussac, S. Paschen, O. Chauvet, L. Forro, *Phys. Rev. B*, 50, 5196 (1994)
- [20] J. P. Pouget, C. H. Hsu, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Synth. Met.*, 69, 119 (1995)
- [21] P. Sheng, B. Abeles, *Phys. Rev. Lett.*, 28, 34 (1972)
- [22] P. Sheng, B. Abeles, Y. Arie, *Phys. Rev. Lett.*, 31, 44 (1973)
- [23] P. Sheng, J. Klafter, *Phys. Rev. B*, 27, 2583 (1983)
- [24] H. Sirringhaus, P.J. Brown, R.H. Friend, M.M. Nielsen, K. Bechgaard, B.M.W. Langeveld-Voss, A.J.H. Spiering, R.A.J. Janssen, E.W. Meijer, *Synth. Met.*, 111-112, 129 (2000)

**B. Les techniques d'impression : pourquoi l'impression par jet ?**

De manière générale, on distingue 2 concepts fondamentaux pour la réalisation de composants :

- L'approche soustractive : la première étape consiste à déposer une couche homogène de matériau sur la totalité de la surface à traiter. Ensuite, les surfaces inutiles du film doivent être retirées, afin d'obtenir la structure désirée.
- L'approche additive : le matériau est déposé uniquement sur les zones nécessaires à la réalisation de la structure voulue.

Les techniques d'impression sont des techniques additives. Néanmoins, la réalisation de masque dans des technologies soustractives peut être réalisée par impression. Les figures II.B.1 et II.B.2 présentent les différentes techniques d'impression existantes classées en 2 catégories : les techniques conventionnelles et les techniques numériques [1]. Nous ne détaillerons pas le principe de l'ensemble de ces techniques, mais seulement de celles le plus fréquemment utilisées en électronique imprimée. L'impression physique du motif se fait à partir de différents supports suivant la technique d'impression utilisée, appelés communément formes imprimantes.

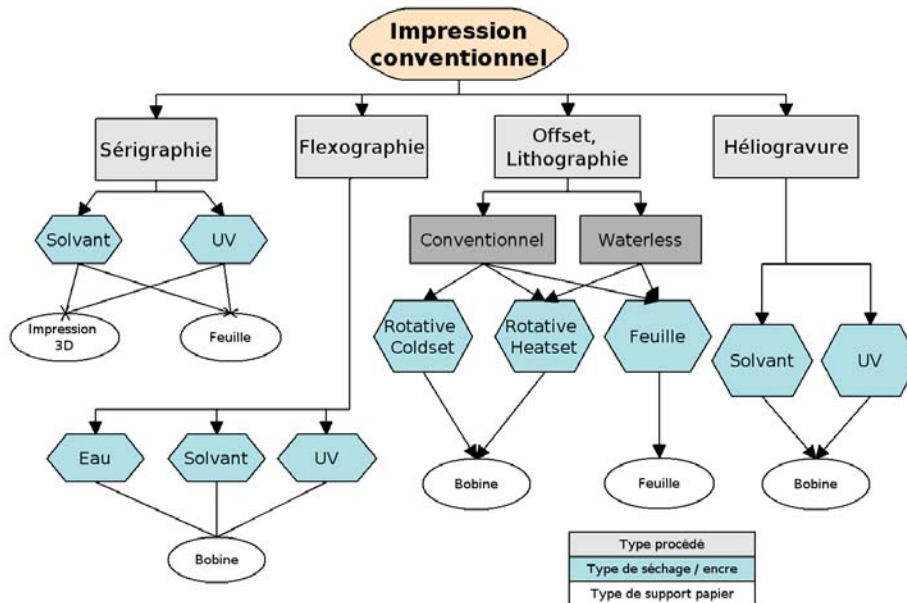


Figure II.B.1 : Les différents types d'impression conventionnels [1]

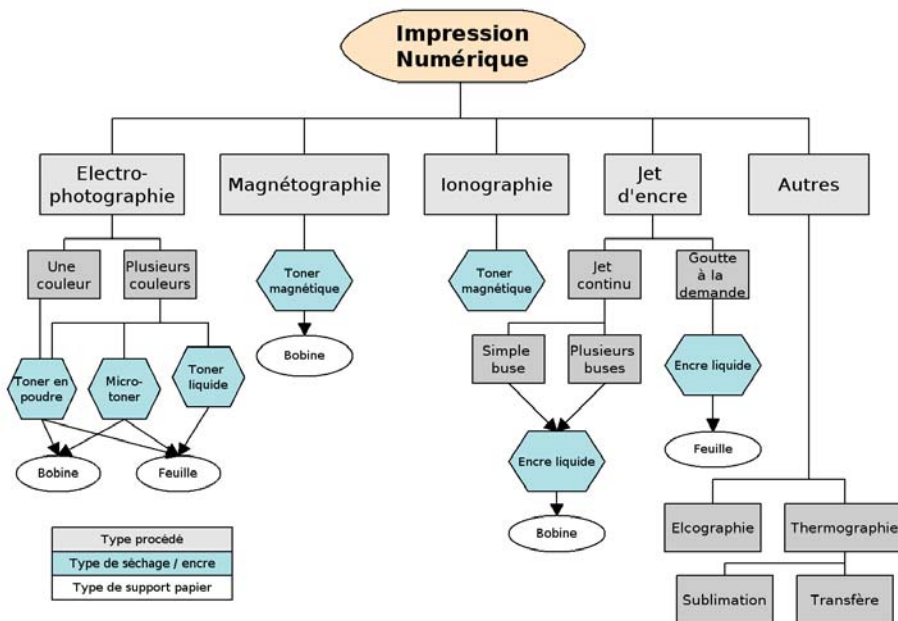


Figure II.B.2 : Les différents types d'impression numériques [1]

Phénoménologiquement, on peut classer les techniques d'impression en 3 principaux groupes suivant la manière avec laquelle la forme imprimante est structurée :

- forme imprimante avec topologie de surface : l'encre à déposer est (i) retenue dans des trous (gravure) ou (ii) placée sur des marches (flexographie)
- surface de la forme imprimante est fonctionnalisée chimiquement ou physiquement : la surface présente deux états de surfaces (i) hydrophile/hydrophobe (offset) ou (ii) charge positive/négative (toner)
- forme imprimante présentant des ouvertures à travers lesquels l'encre peut s'écouler (sérigraphie), ou un ou plusieurs orifices contrôlés électriquement (jet d'encre)

Les besoins varient selon la technique d'impression utilisée, notamment au niveau de la forme imprimante et la rhéologie de l'encre. Pour détourner les techniques d'impression de leur application initiale et les adapter à la réalisation de composants électroniques, les challenges sont nombreux. Plusieurs questions doivent être adressées :

- quel est le solvant approprié pour le matériau, ses propriétés électroniques et les conditions d'impression ? Les propriétés principales de l'encre sont les suivantes :
  - la viscosité est la première prémisses pour chaque procédé d'impression
  - les propriétés d'adhésion et de séparation de l'encre suivant la forme imprimante, qui affectent la stabilité et la définition des contours des motifs
  - le comportement de l'encre durant la séparation de la forme imprimante et le séchage, qui affecte la morphologie de la couche déposée
  - pour ajuster les propriétés du solvant, on peut ajouter différents additifs dans l'encre, tout en étant attentif au fait que cela puisse modifier les propriétés électriques du matériau

- Une attention toute particulière doit être adressée à la définition de l'ordre de dépôt des différentes couches et son influence sur les propriétés électriques du dispositif (morphologie, adhésion, ...). La réalisation de structures multicouches est bien connue en impression. Pour une imprimante couleur standard, 4 couleurs sont imprimées simultanément. En électronique polymère, des problèmes spécifiques doivent être résolus pour l'impression de plusieurs couches.
- L'interaction chimique entre les couches est très critique, en particulier l'interdiffusion des couches entre elles. Cela requiert notamment l'usage de différents solvants pour chaque couche, afin d'éviter la dissolution, même partielle, de la couche précédemment déposée. Le solvant de la couche supérieure ne doit en aucun cas induire des transformations (dissolution, gonflement, ...) dans la couche inférieure, on parle alors de solvant orthogonal.
- Dans l'impression graphique, la tolérance sur l'épaisseur des couches est grande (+/- 5µm), ce n'est pas le cas pour les dispositifs électroniques.
- La déformation des substrats souples est critique pour les petites structures nécessitant une résolution importante. Le comportement des substrats polymères face au stress mécanique et en température lors des différentes étapes du procédé est difficilement prévisible. Ainsi, il est primordial d'utiliser des substrats polymère avec une stabilité thermique et mécanique accrue.

Ainsi, plusieurs considérations majeures sont à prendre en compte dans le choix du procédé d'impression. Les techniques sont choisies en fonction de leur adéquation avec les propriétés viscoélastiques et chimiques du matériau que l'on désire imprimer, mais aussi leur capacité à imprimer des motifs avec les tailles voulues (résolution latérale, épaisseur, uniformité, ...) et requises par le dispositif. Comme on peut le voir sur la figure II.B.3, la résolution latérale est reliée au taux de production.

	<b>Séri -graphie</b>	<b>Gravure</b>	<b>Flexo -graphie</b>	<b>Offset</b>	<b>Jet d'encre</b>	<b>Procédé Silicium</b>
<b>Résolution latérale minimum (µm)</b>	<b>30-100</b>	<b>15-75</b>	<b>40-75</b>	<b>10 - 50</b>	<b>20-50</b>	<b>0,045</b>
<b>Epaisseur (µm)</b>	<b>3-15</b>	<b>0,8-8</b>	<b>0,8-8</b>	<b>0,5 - 2,5</b>	<b>0,1-0,5</b>	<b>0,05-2</b>
<b>Viscosité de l'encre (mPa.s)</b>	<b>500-5.10<sup>4</sup></b>	<b>50-200</b>	<b>50-500</b>	<b>2.10<sup>4</sup>-1.10<sup>5</sup></b>	<b>1-20</b>	
<b>Cadence de production (m<sup>2</sup>/s)</b>	<b>&lt;10</b>	<b>60</b>	<b>10</b>	<b>20</b>	<b>0,01</b>	

**Figure II.B.3 : Dimensions typiques de motifs imprimés avec les principales techniques d'impression comparées aux procédés silicium (compilation de [2] et [3])**

Les procédés d'impression avec la plus haute résolution sont en général ceux avec la cadence de production la plus faible (et vice versa). La figure II.B.3 présente également un résumé des dimensions caractéristiques de motifs imprimés pour les différentes techniques d'impression traditionnelles et la viscosité requise pour l'encre.

Les développements futurs de ces techniques pour l'électronique imprimée sont de 2 types :

- utiliser la technologie d'impression existante pour de nouvelles applications en électronique imprimée et les adapter aux besoins particuliers de ces produits
- étudier de nouvelles solutions pour améliorer la résolution de ces technologies, pour arriver à l'échelle du micron (voir sub-micron)

Ces deux voies offrent des perspectives d'applications intéressantes à la condition d'un progrès technologique important.

### 1. Les techniques d'impression conventionnelles



(a)

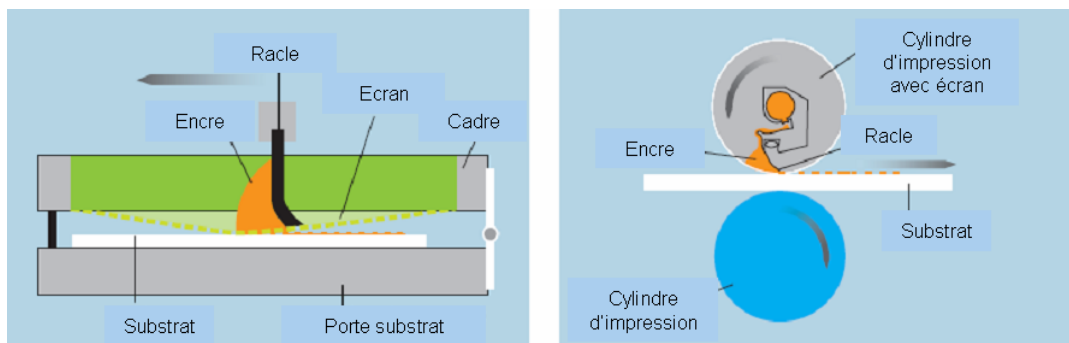


(b)

**Fig. II.B.4 : Presse avec plusieurs stations d'impression conventionnelle (flexographie, sérigraphie, offset) dédiée aux dispositifs électroniques organiques (a), station d'impression par flexographie (b) (Acreo, Suède) [4]**

#### a) Sérigraphie

La sérigraphie reprend le principe du pochoir qui consiste à laisser passer l'encre au travers d'une trame (écran) à l'aide d'une racle (fig II.B.5). L'écran est réalisé en polyester ou en acier inoxydable.



**Fig. II.B.5 : Principe de la sérigraphie plane et en rouleau (adaptée de [3])**

Le volume de production peut-être accru en utilisant une technique continue en rouleau mais reste néanmoins faible par rapport aux autres techniques en rouleau. L'écran est alors en forme de cylindre et l'encre est contenue à l'intérieur du cylindre.

### b) Flexographie

La flexographie est la technique la plus communément utilisée dans le packaging, car elle utilise une large gamme d'encre et permet l'impression sur une grande variété de matériaux supports. En flexographie (fig. II.B.6), l'encre est transférée au rouleau anilox, qui contrôle la quantité d'encre transférée sur la forme imprimante du cylindre porte cliché. Le rouleau anilox est constitué d'un grand nombre de petites cellules gravées à sa surface, on peut faire varier la taille et le volume de ces cellules dans le procédé. Les motifs en relief du porte cliché, forme imprimante, récupère l'encre et la transfère au substrat.

Les points forts de la technique sont notamment i) la cadence de production élevée, ii) l'épaisseur de la couche déposée relativement importante et iii) la relative faible viscosité envisageable pour la formulation de matériaux fonctionnels.

Les inconvénients potentiels de la technique pour des matériaux actifs sont i) la résolution limitée, ii) l'incompatibilité des matériaux de la forme imprimante avec les solvants organiques et iii) l'inhomogénéité des motifs imprimés (bords plus épais, en raison de la pression lors du transfert sur le substrat qui repousse l'encre autour des motifs en relief).

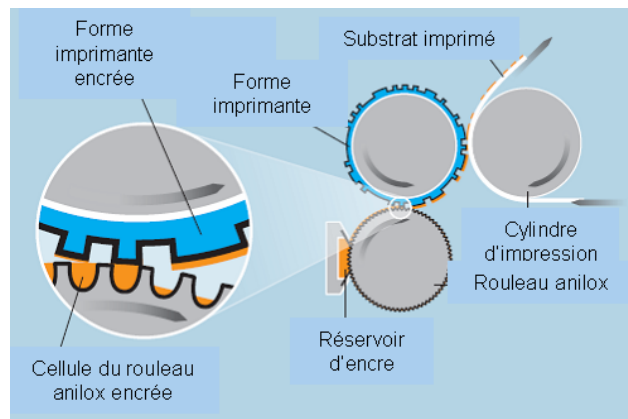


Fig. II.B.6 : Principe de la flexographie (adaptée de [3])

### c) Offset lithographie

La lithographie offset est l'une des techniques les plus communes en impression, basée sur le principe de différence d'énergie de surface (mouillage/démouillage) de la forme imprimante sur le cylindre porte cliché. Deux solutions sont appliquées sur le cylindre porte cliché (forme imprimante) simultanément (fig. II.B.7) : l'encre et une solution aqueuse. L'encre mouille les parties imprimantes du cylindre et l'eau les parties non imprimantes. L'encre est ensuite transférée au cylindre blanchet, puis au substrat.

Cette technique offre la meilleure résolution parmi les techniques en rouleau, ainsi qu'une meilleure homogénéité des dépôts. Son avantage majeur est la vitesse d'impression, néanmoins elle présente des contraintes importantes pour la mise en œuvre : la formulation d'encre suffisamment visqueuse et des problèmes de mouillage, notamment.

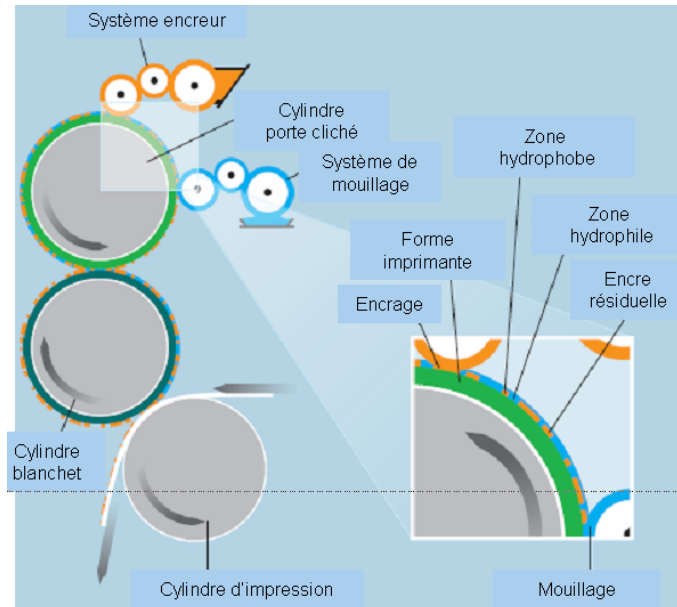


Fig. II.B.7 : Principe de l'offset (adaptée de [3])

### d) Gravure (Héliogravure)

Cette méthode d'impression consiste à graver l'image sur la forme imprimante. L'image gravée est composée de petites cellules, de profondeur et largeur variable, qui maintiennent l'encre. Lorsque la presse est en marche, une lame retire l'excès d'encre de la surface, laissant seulement de l'encre dans les cellules (fig. II.B.8). Ensuite, l'encre est transférée au substrat par contact avec la forme imprimante. La forme imprimante est un cylindre gravé en une multitude de creux, chacun constituant un mini-encrier donnant une gravure plus ou moins épaisse en fonction de sa profondeur.

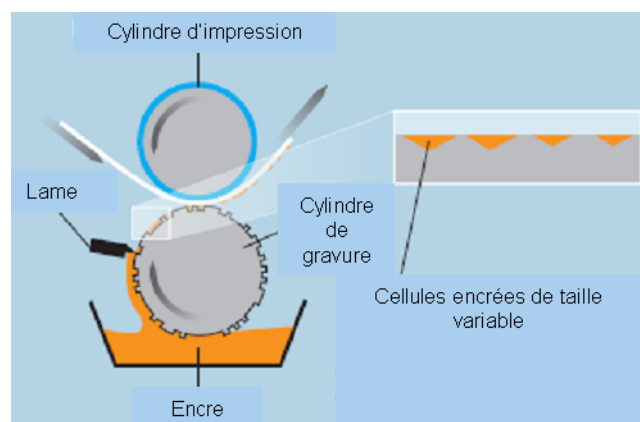


Fig. II.B.8 : Principe de la gravure (adaptée de [3])

C'est un des procédés qui présente le volume de production le plus élevé en impression graphique avec une résolution correcte.

### 2. L'impression par jet

Parmi l'ensemble des techniques numériques, l'impression par jet est la mieux adaptée à l'électronique imprimée, tout simplement car elle est la seule à utiliser une encre liquide, non chargée et non magnétique (Fig. II.B.2).

#### a) Les technologies d'impression par jet

##### (1) Historique et introduction

L'idée d'imprimer à l'aide d'un jet n'est pas nouvelle. De nombreux principes physiques ont été compris plus tôt au 19<sup>ème</sup> siècle. En 1878, Lord Rayleigh a étudié la rupture d'un jet de liquide en gouttes sous l'influence d'une petite perturbation, comme une onde de pression, appliquée au liquide (Figure II.B.9). Ce phénomène avait été précédemment observé par Savart [5].

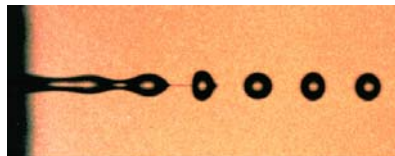


Fig. II.B.9 : Illustration du principe de Rayleigh

Ce n'est qu'au début des années 1960 que Richard G. Sweet à Stanford eut l'idée de développer une imprimante basée sur le principe de Rayleigh [6]. Il découvrit que les gouttes formées à partir d'un jet continu de fluide émanant d'un orifice pouvaient être chargées électriquement à travers une électrode. Ensuite, il remarqua que la charge de chaque goutte pouvait être contrôlée indépendamment. La trajectoire de chaque goutte pouvait ainsi être contrôlée en faisant passer le jet à travers un champ électrique, la trajectoire de chaque goutte dépendant ainsi de sa propre charge.

Ce principe a été commercialisé par la société A.B. Dick comme la première imprimante par jet au monde [7]. IBM a suivi avec son modèle « 6640 printer », utilisant le même principe de contrôle de trajectoire. Ce sont des imprimantes par jet continu. Seule une petite fraction de ces gouttes est nécessaire pour l'impression : le reste est défléchi en dehors du papier dans une gouttière où l'encre est collectée puis redirigée vers le réservoir. Pour des applications commerciales, ces imprimantes en jet continu sont trop onéreuses.

Ensuite, de nouvelles évolutions ont permis à la technologie d'impression par jet de se démocratiser. Cette évolution débuta avec les découvertes indépendantes mais simultanées des scientifiques de Canon et Hewlett-Packard à la fin des années 1970. La légende dit que, en 1977, un ingénieur de Canon toucha accidentellement une seringue de



liquide avec son fer à souder et, suite à cela, fût surpris de voir une petite quantité de liquide s'écouler [8]. Cet accident fût certainement la première observation du principe qui sera utilisé dans les imprimantes par jet thermique. Une découverte similaire se produisit chez HP un an plus tard. Les 2 entreprises ont rapidement reconnu ce phénomène comme pouvant être la base d'une nouvelle technologie d'impression et débutèrent des efforts de développement indépendants pour le commercialiser. L'impression par jet thermique possède l'avantage d'être une technologie « goutte à la demande » (« drop-on-demand ») : i.e. les gouttes ne sont pas émises en continu mais uniquement quand cela est nécessaire pour l'impression, ceci élimine le besoin d'un système additionnel pour la capture et le recyclage de l'encre non-utilisée. Bien que Canon ait déposé un an après la découverte différents brevets, HP commercialisa la première imprimante par jet en Mars 1984 [9][10]. Canon introduisit sa première imprimante « bubblejet » sur le marché un an plus tard [11]. L'imprimante HP, ThinkJet, vendue \$495, possédait 12 buses et pouvait imprimer 150 caractères par seconde avec une résolution faible de 96 dots per inch (dpi). Aujourd'hui HP et Canon continuent d'améliorer leurs produits en jet d'encre. C'est en 1990 que Epson est parvenu à développer sa propre technologie d'impression par jet goutte à la demande basée sur un principe piézoélectrique plutôt que thermique.

La croissance des imprimantes jet d'encre accéléra dans les années 1990 lorsque la technologie fit des progrès au niveau de la vitesse et de la qualité d'impression. En 1999, 68% des imprimantes vendues aux Etats-Unis étaient jet d'encre [12]. En 2005, le marché global pour les imprimantes jet d'encre était de 40 milliards de dollars et celui des encres 22 milliards de dollars [13].

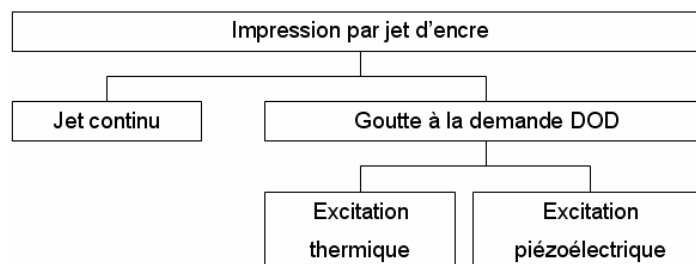


Fig. II.B.10 : Les différentes technologies d'impression par jet d'encre

### (2) Le jet continu

Dans le jet continu (Fig. II.B.11), une émission continue de gouttes à travers la buse est assurée par l'application d'une pression au niveau du réservoir. Le cylindre de liquide se fractionne en gouttes par instabilité mécanique sous l'effet de la vitesse. La taille et la fréquence des gouttes dépendent de la tension superficielle de l'encre, du diamètre de la buse et de la pression appliquée. Lorsque les gouttes quittent la buse, elles peuvent ou non être chargées électriquement en passant près d'une électrode. Leur direction est ensuite

assurée par un passage à travers un champ électrostatique. Les gouttes non utiles pour l'impression sont capturées dans une gouttière et recyclées.

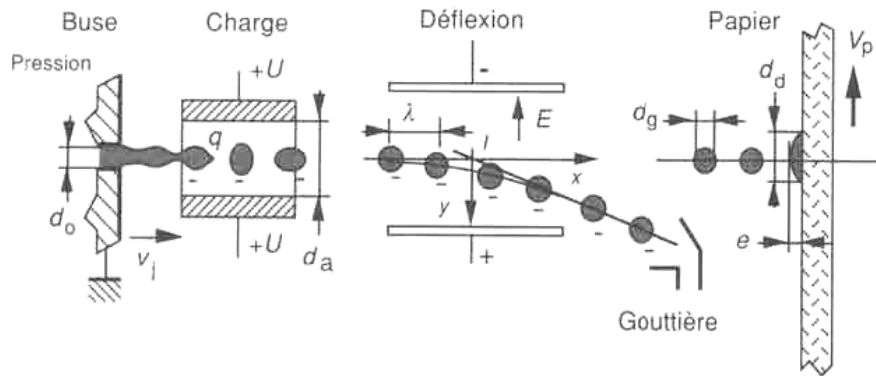


Fig. II.B.11 : Illustration du principe de l'impression par jet continu [14]

**(3) Le jet « goutte à la demande »**

Contrairement au jet continu qui n'utilise qu'une faible proportion des gouttes émises, cette technologie permet de générer uniquement les gouttes nécessaires à l'impression. Elle est basée sur la création d'une onde de pression dans un micro-volume d'encre, entraînant l'expulsion d'une goutte à travers l'orifice (Fig. II.B.12).

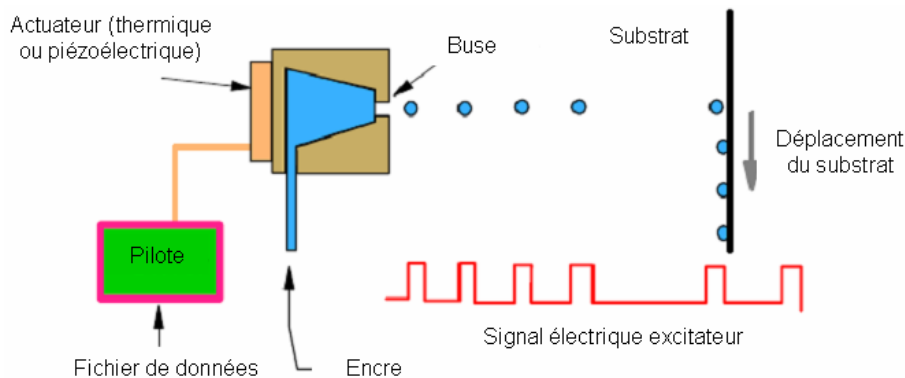
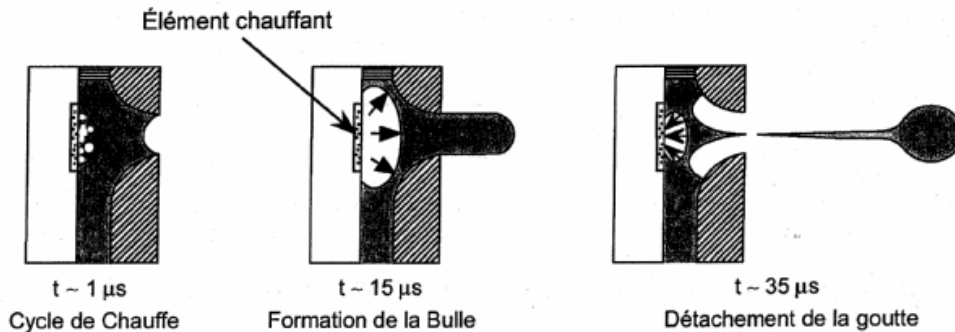


Fig. II.B.12 : Illustration du principe de l'impression par jet « goutte à la demande »

**(a) La technologie thermique**

Le jet d'encre thermique utilise une résistance chauffante, sous forme d'un film mince, localisée dans chaque buse pour vaporiser localement l'encre (Fig. II.B.13). La pression initiale dans la chambre est proche de la pression de vapeur saturante du solvant (4MPa pour l'eau, 1MPa pour les solvants organiques). A la demande, une impulsion électrique (1-3µs) est envoyée à la résistance : la quantité de chaleur est suffisante pour vaporiser le solvant de l'encre en contact. L'impulsion électrique chauffe la résistance aux alentours de 300°C en quelques microsecondes produisant une bulle de vapeur à l'intérieur de l'encre [15]. La pression augmente exponentiellement en raison de l'augmentation du volume de la goutte et la diminution de la température d'ébullition [16]. En 15µs, une bulle se forme à l'intérieur du réservoir et pousse le ménisque de façon à former une goutte d'un

volume équivalent. Le volume des gouttes dépend de la quantité de chaleur fournie (intensité et durée de l'impulsion électrique dans la résistance). Ensuite, la chaleur est dissipée, la bulle se condense. La variation de volume attire le ménisque vers l'intérieur et la goutte se détache. Cette diminution du volume de la bulle attire également de l'encre fraîche du réservoir pour remplir à nouveau la chambre avant l'émission de la prochaine goutte [17]. Le tir de gouttes peut atteindre des fréquences de 18 kHz avec cette technique [11].



**Fig. II.B.13 : Illustration du principe de l'impression par jet thermique [14]**

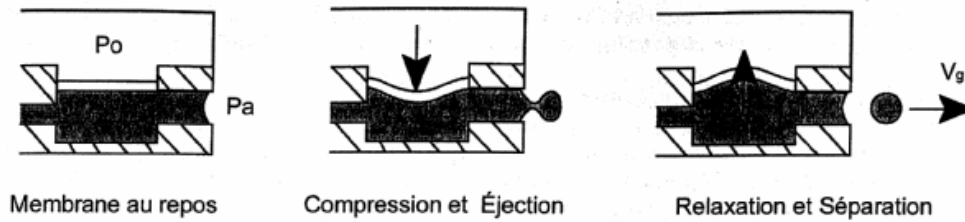
L'inconvénient majeur du jet d'encre thermique est que la gamme de fluide imprimable est limitée : i) par la nécessité d'évaporation du solvant sur la résistance et ii) la stabilité thermique de l'encre. A l'heure actuelle, les encres utilisées sont à base aqueuse.

### (b) La technologie piézoélectrique

Dans le cas du jet d'encre piézoélectrique, l'énergie nécessaire à l'éjection de la goutte est fournie par la déformation d'un cristal piézoélectrique induite par une excitation électrique de ce dernier. En 1950, la production de gouttes par des ondes de pression induites électromécaniquement a été breveté par Hansel [18]. Dans ce système, une variation volumique dans le fluide est induite par l'application d'une impulsion électrique à un élément piézoélectrique couplé au fluide. Comme la tension est appliquée uniquement lorsque l'on désire une goutte, ce système est également qualifié de « goutte à la demande ».

Au repos, la pression dans la chambre est réglée de manière à être légèrement inférieure à la pression atmosphérique (Pa), ainsi le ménisque au niveau de la buse est concave, ce qui diminue les risques de séchage de l'encre à la sortie de la buse. Sous l'action d'une impulsion électrique (Fig. II.B.14), le cristal piézoélectrique se déforme (0,05 à 0,5 nm pour des tensions de 10 à 150V). La membrane est alors défléchie et le fluide contenu dans la chambre en compression. Cette compression rapide permet la formation et l'éjection d'une goutte. De fait, cette variation volumique induit un gradient de pression et de vitesse dans le fluide à l'origine de la production d'une goutte éjectée depuis l'orifice [19]. Plus précisément, l'éjection de la goutte est en relation avec la propagation et la réflexion d'ondes acoustiques, initiées par le mouvement de l'élément piézoélectrique, dans la cavité

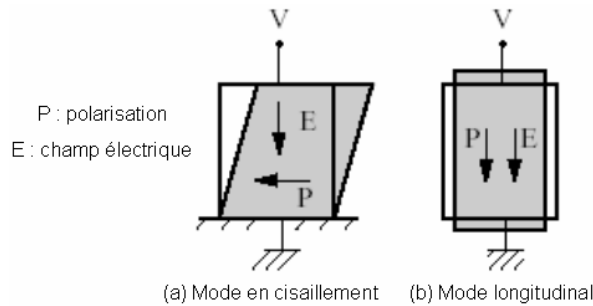
[20]. Lors de la relaxation, l'élément piézoélectrique reprend ensuite sa forme initiale, provoquant une dépression dans la chambre, entraînant la séparation de la goutte et l'alimentation de la chambre en encre aspirée depuis le réservoir [17].



**Fig. II.B.14 : Illustration du principe de l'impression par jet piézoélectrique [14]**

Un élément piézoélectrique possède deux modes de déformation :

- un mode longitudinal (Fig. II.B.15(b)), où un champ électrique est appliqué dans la direction de polarisation de l'élément piézoélectrique.
- un mode en cisaillement (Fig. II.B.15(a)), où le champ électrique est appliqué perpendiculairement à la direction de polarisation.



**Fig. II.B.15 : Principaux modes de déformation des cristaux piézoélectriques (adaptée de [21])**

De par ces différents modes, il existe différentes configurations de têtes d'impression, nous illustrerons les plus courantes. Néanmoins les composantes sont identiques : une chambre reliée à un réservoir d'encre, un élément piézoélectrique (le plus souvent une céramique PZT), ces deux éléments étant séparés par une membrane. Dans le principe, l'élément piézoélectrique pourrait être en contact direct avec l'encre, mais la membrane permet de prévenir toute dégradation de cet élément que l'encre pourrait provoquer.

La première configuration utilise le mode en compression (Fig. II.B.16), l'élément piézoélectrique présente une forme cylindrique avec un diamètre d'environ 1 mm. Ce cylindre est polarisé radialement avec des électrodes sur la surface interne et externe. Ainsi, la polarisation radiale provoque une contraction lors de l'application d'un champ électrique et donc une augmentation de la pression permettant l'éjection d'une goutte depuis l'orifice. Généralement, ce type de système produit des gouttes d'un diamètre approximativement égal au diamètre de l'orifice de la buse. Ce design est en particulier utilisé par MicroFab Technologies Inc. (Texas, USA), fournisseur des têtes utilisées dans cette étude. L'architecture sera détaillée au chapitre III.

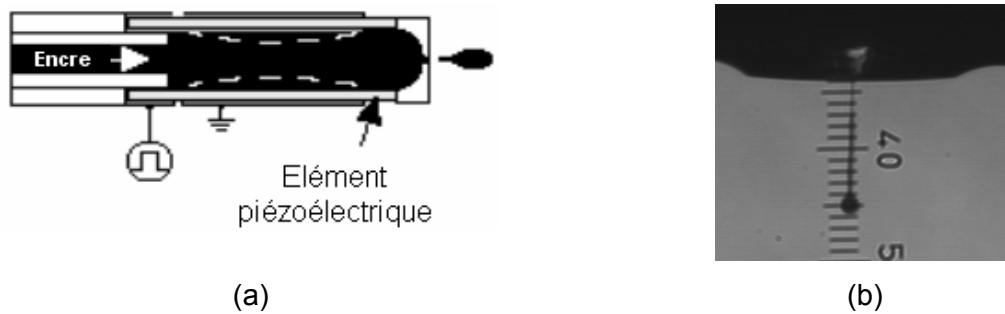


Fig. II.B.16 : Tête jet d'encre fonctionnant en mode compression : configuration (a), illustration de la tête utilisée dans cette étude générant des gouttes d'éthylène glycol de 50  $\mu\text{m}$  de diamètre à 2 kHz (b)

En mode déflexion (Fig. II.B.17(a)), les ondes de pression sont engendrées par un élément piézoélectrique assemblé à une membrane (diaphragme). La flexion est réalisée par application d'un champ électrique sur la face externe de l'élément piézoélectrique.

En mode pression (Fig. II.B.17(b)), on utilise le mode de déformation longitudinal d'un élément piézoélectrique en forme de bâtonnet, assemblé contre la membrane de la chambre contenant l'encre pour éjecter la goutte.

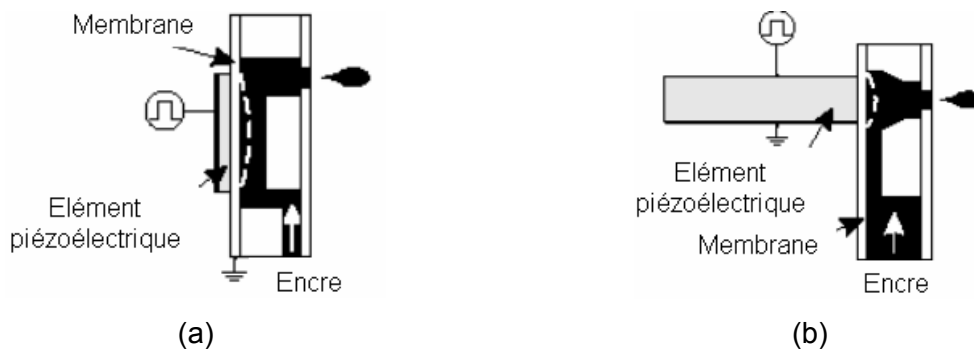


Fig. II.B.17 : dispositif jet d'encre fonctionnant en mode déflexion (bend mode) (a), en mode pression (push mode) (b)

### b) Motivations

Dans ce paragraphe, nous faisons un inventaire de certaines motivations qui nous ont amenés à choisir la technologie d'impression par jet, et plus spécifiquement la technologie piézoélectrique.

Un avantage indéniable de l'impression par jet est que cette technique est numérique et n'utilise pas de forme imprimante physique, onéreuse à réaliser. Les opérations avant impression, comme la réalisation des formes imprimantes, ne sont pas requises. De fait, par un transfert de données, le motif à imprimer peut être modifié sans préparation d'un nouveau masque ou forme imprimante. Le motif à imprimer est contenu dans un fichier informatique, rapidement modifiable suivant le design des structures.

L'impression par jet est un procédé sans contact, où les matériaux peuvent être ajoutés couche par couche et uniquement où cela est nécessaire, réduisant les pertes. De plus, elle permet en principe l'impression sur tous les types de substrats : rigides, souples, ...

En utilisant une caméra et un logiciel d'analyse d'images, l'image à imprimer peut être ajustée en direct pour compenser tous types de défauts du support et obtenir un bon alignement des couches successives, ce qui est impossible pour n'importe quelle technique en rouleau.

Les têtes d'impression piézoélectriques offrent une plus grande compatibilité des encres que les têtes thermiques, qui sont généralement limitées aux encres à base d'eau et aux encres extrêmement stables thermiquement. Dans cette étude, des encres à base de polymères conjugués et de nanoparticules seront dispensées pour la réalisation de dispositifs électroniques. La technologie thermique s'adapte difficilement aux solvants organiques utilisés pour solubiliser ou disperser ces matériaux. De plus, le cyclage thermique subi par l'encre lors de l'impression peut entraîner une dégradation du matériau actif, sa coagulation ou l'évaporation du solvant et, à fortiori, le bouchage de la tête. Comme il utilise une approche purement mécanique pour l'éjection des gouttes, le jet d'encre piézoélectrique présente moins de limitations sur le type de fluide pouvant être jeté [22], à contrario de son homologue thermique. C'est d'ailleurs pour cette raison que la plupart des applications non-conventionnelles du jet d'encre utilise la technologie piézoélectrique.

Un autre avantage de cette technologie réside dans la possibilité d'obtenir un volume de goutte variable, ceci pour un même diamètre de buse en faisant varier l'amplitude du signal exciteur, i.e. la déformation de l'élément piézoélectrique [23]. L'incroyable capacité du jet d'encre à délivrer aujourd'hui des gouttes d'un volume de l'ordre du picolitre et à les placer sur un substrat avec une précision de quelques microns lui donne une valeur ajoutée indéniable par rapport aux techniques d'impression traditionnelles et lui ouvre la porte vers de nouvelles applications. Entreprises, universités et laboratoires explorent actuellement l'utilisation du jet d'encre dans de nombreuses applications comme l'impression en 3 dimensions, les biotechnologies, l'électronique, les MEMS, ... [22][24][25]. La question est : quand le jet d'encre, qui s'est avéré être une rupture technologique dans le monde de l'impression, sera-t-il encore une fois une rupture technologique, cette fois dans une industrie différente, notamment celle de l'électronique imprimée? Au vu des investissements et du nombre de start-up sur ce thème, il semble que ce soit pour très bientôt.

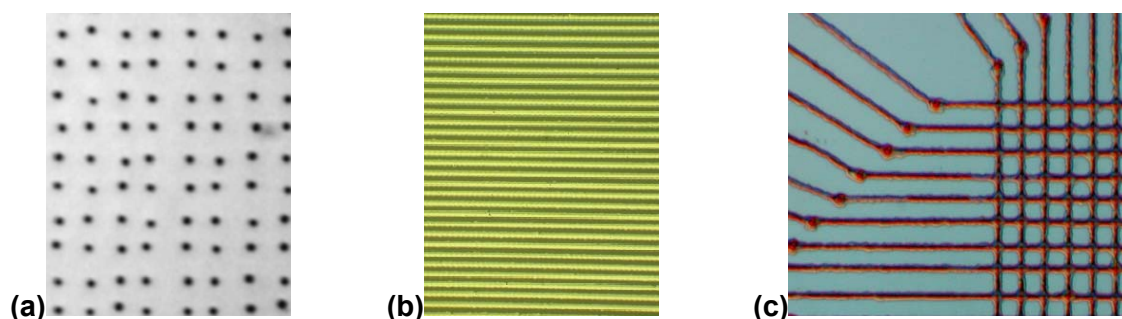
Toutes ces spécificités font du jet d'encre une technique particulièrement attractive pour l'électronique imprimée, c'est pourquoi le département Packaging et Supports Souples (PS2) du Centre Microélectronique de Provence a choisi de se focaliser sur cette technique.

### **c) Etat de l'art de la technologie**

#### **(1) Performances techniques**

Aujourd'hui, la gamme de têtes d'impression pour des applications industrielles est relativement large, on citera en particulier la société Dimatix (anciennement Spectra) qui est le fournisseur principal (S-class en particulier). Ces têtes sont désormais compatibles avec la plupart des solvants organiques utilisés en électronique plastique, et comportent 256 ou 128 buses d'impression avec des diamètres de 35 à 52  $\mu\text{m}$ . Ces systèmes permettent la génération de gouttes de 30 à 80 pL à une fréquence de 20 kHz. A noter parmi toute la gamme, le modèle SX-128 [26], qui utilise une nouvelle technologie de buses en silicium, présente des performances accrues en terme de précision, une jettabilité accrue et une résistance chimique accrue, notamment aux produits acides, et semble être la plus appropriée pour l'électronique imprimée. Elle a d'ailleurs été développée pour répondre aux contraintes industrielles de l'industrie de l'écran plat et permet la génération de gouttes de 10-60 pL à des fréquences de 10 kHz. Industriellement, les cadences peuvent être accrues en juxtaposant plusieurs de ces têtes, c'est aussi un des avantages de la technique qui est évolutive à la demande. L'état de l'art des imprimantes par jet permet la réalisation de motifs avec des tailles critiques inférieure à 20  $\mu\text{m}$ , l'inconvénient étant alors la vitesse d'impression, quoiqu'elle puisse être augmentée par l'utilisation de têtes d'impression avec plus de buses, en juxtaposant plusieurs têtes ou en augmentant la fréquence d'éjection des gouttes.

L'impression par jet laisse entrevoir encore d'importants progrès au niveau de la résolution, comme l'a démontré l'équipe de Kazuhiro Kamura [27]. En effet, elle présente un système d'impression par jet ultrafin qui est, à ma connaissance, le système présentant la meilleure résolution à l'heure actuelle. La taille critique est de l'ordre du micron (Fig. II.B.18). Les performances de ce système, « fait maison », ont été démontrées en réalisant des structures imprimées ultrafines à partir de divers matériaux (polymères conducteurs, céramiques, nanoparticules métalliques, ...). Le système permet de réaliser des lignes métalliques ultrafines de quelques microns sans aucun traitement de surface préalable. La technologie utilisée n'est ni thermique, ni piézoélectrique et reste confidentielle.



**Fig. II.B.18 : Réseau de points de diamètre submicronique (période 3  $\mu\text{m}$ ) (a), réseau de lignes de *silver nanopaste*<sup>TM</sup> (Harima Chemical Inc.) (largeur de 10  $\mu\text{m}$ , période 20 $\mu\text{m}$ ) (b), circuit de lignes à base de polymère conjugué (largeur 3 $\mu\text{m}$ , période dans le réseau 10  $\mu\text{m}$ ) (c) [23]**

Outre la résolution et les cadences d'impression, d'importants progrès sur la stabilité chimique des têtes d'impression ont été réalisés. De fait, toutes les parties du dispositif en contact avec l'encre, doivent satisfaire les propriétés mécaniques et électriques requises par le système, tout en étant compatible avec la composition chimique de l'encre. Sous l'action chimique de l'encre (pH, solvants, ...), les métaux et les céramiques peuvent se corroder, et les polymères et adhésifs gonfler, se fragiliser, se dissoudre, ... De plus, la dégradation chimique de ces matériaux peut contaminer l'encre (composition, particules, ...). Cette contamination peut entraîner un bouchage de la tête par les particules, ou changer les propriétés physiques de l'encre (résistivité, ...) ce qui peut être particulièrement critique, dans notre cas, pour la réalisation de composants.

### ***(2) Quelques illustrations du potentiel du jet d'encre en microélectronique***

Le transistor imprimé, étant le composant au cœur de cette thèse, un état de l'art lui sera consacré dans le chapitre suivant II.C. Je présente ici quelques réalisations marquantes plus générales montrant le potentiel de la technologie d'impression par jet en électronique imprimée. Ces dernières années, il y a eu un intérêt extraordinaire pour l'électronique imprimée afin de parvenir à des circuits ultra-bas-coût pour des applications dans les écrans et les étiquettes RFID.

#### **(a) Ecrans**

Xerox Palo Alto Research Center (CA, USA) a développé 2 méthodes d'impression pour la fabrication de matrice active d'écrans [28]. La première est soustractive, elle utilise le jet d'encre pour le dépôt d'une résine qui va servir de masque afin de créer des motifs sur des matériaux conventionnels, comme le silicium amorphe. La seconde est en plus additive car elle comporte une étape d'impression par jet du semiconducteur organique. Ce groupe veut ainsi répondre à la demande croissante de matrices actives grande surface pour les écrans cristaux liquides et d'autres applications émergentes, comme le papier électronique [29]. Le coût de fabrication de l'électronique grande surface est dicté par le coût des équipements manipulant les substrats massifs de verres (2mx2m) utilisés pour les grands écrans, mais aussi par le challenge consistant à déposer des films uniformes et fins sur de telles surfaces [30]. La stratégie idéale pour réduire le coût serait d'utiliser des équipements d'impression, type jet d'encre, qui déposeraient directement tous les matériaux avec le motif désiré [31]. Ce cas idéal est actuellement difficile à réaliser, en raison des exigences au niveau des propriétés électriques des matériaux. Par exemple, il existe un grand nombre de conducteurs imprimables [32][33], mais peu possèdent la conductivité requise pour réaliser des circuits rapides et des interconnexions sur de grandes distances (>10cm). Il existe,



néanmoins, des semi-conducteurs organiques avec des performances désormais similaires au silicium amorphe, qui peuvent être dissous dans un solvant, leur offrant ainsi la possibilité d'être déposés sans l'usage de chambre à vide et de réacteurs plasma [34]. L'emploi d'un substrat souple, en remplacement du verre, pour les applications flexibles justifie encore plus l'emploi de cette technique de lithographie digitale (impression directe du masque par jet de matière), en raison de l'instabilité dimensionnelle des substrats plastiques par rapport au verre [35]. Ces instabilités dimensionnelles peuvent causer des problèmes d'alignement lors de l'usage d'un masque sur cette grande surface. Ces difficultés peuvent être surmontées par le développement d'une technologie d'impression par jet (digitale) pour le dessin des motifs à basse température et sur de grandes surfaces. Conscients de la perte de résolution suite à l'étalement de la goutte après impact durant son séchage, ce centre de recherche a développé une encre solide avec une température de fusion basse afin de surmonter ce problème et obtenir au final une résolution accrue [36][37]. La tête est chauffée au-dessus de la température de fusion de l'encre pour permettre son impression. Ensuite, la goutte éjectée va se déposer sur le substrat qui lui possède une température inférieure à la température de fusion et permettre ainsi une solidification rapide du matériau. La figure II.B.19 montre que le contrôle spatial est accru lorsque la température du substrat est plus basse [28].

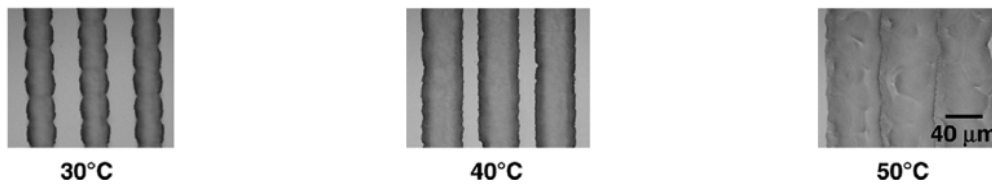


Fig. II.B.19 : Influence de la température du substrat sur la résolution de la lithographie digitale

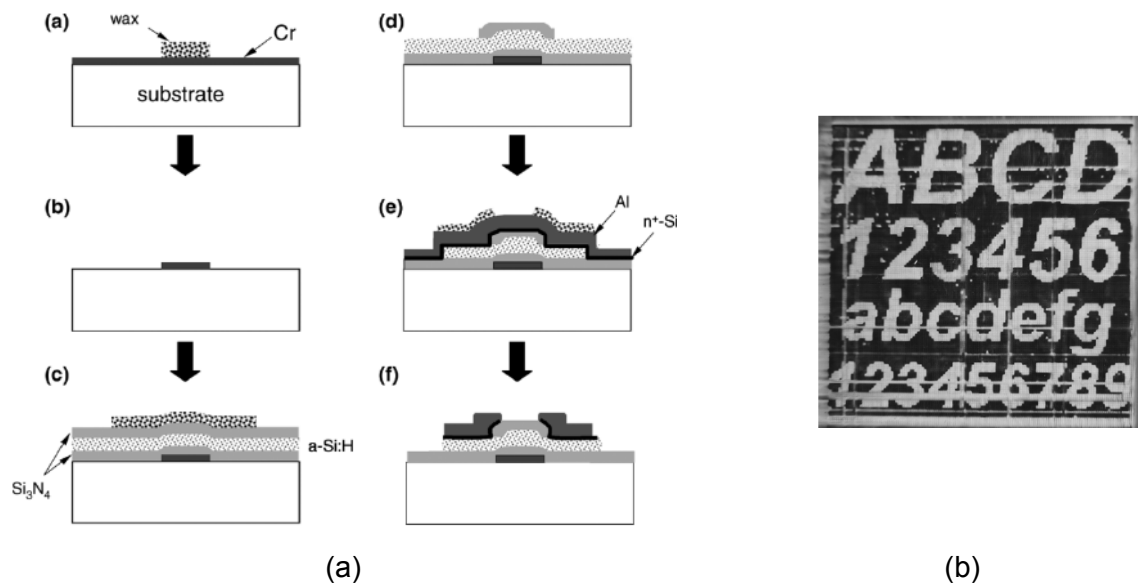
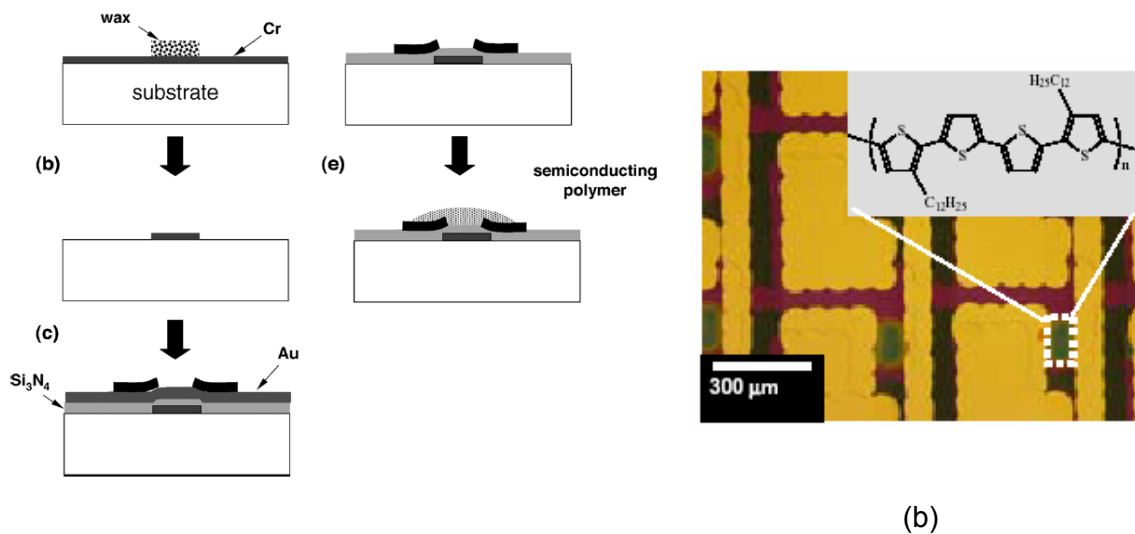


Fig. II.B.20 : Process flow utilisé pour la fabrication de transistor en silicium amorphe par photolithographie digitale : électrode de grille en chrome (100 nm), diélectrique  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (300nm), a-Si :H (50nm), couverture  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (200 nm), électrodes source/drain aluminium (100 nm) [36] (a), Ecran électrophorétique avec une matrice en silicium amorphe réalisé par lithographie digitale sur verre [37] (b)

Par cette technologie (Fig. II.B.20), l'équipe a réalisé, sur des substrats 4 pouces, des transistors en silicium amorphe avec trois étapes de lithographie digitale, et aucune étape de photolithographie conventionnelle [36][37]. Les transistors présentent une mobilité en régime de saturation de  $0,7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  et des performances électriques similaires à ceux réalisés en photolithographie classique.

Le second type (Fig. II.B.21) de dispositifs utilise de la même manière la lithographie digitale par jet de matière pour le conducteur inorganique et les diélectriques, mais cette fois-ci le semiconducteur, PQT-12, est déposé de manière additive par jet de matière à l'aide d'une tête mono-buse (MicroFab Technologies, Inc.) [38][39]. La mobilité obtenue est de  $0,06 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  et un ratio  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} > 10^6$ .



**Fig. II.B.21 : Process flow utilisé pour la fabrication de transistor à base de PQT12 par photolithographie digitale et jet d'encre : électrode de grille en chrome (100 nm), diélectrique  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiO}_2$  ( $25 \text{ nF}/\text{cm}^2$ ), électrodes source/drain en chrome/or (6/100 nm) (a), microscopie optique d'une matrice de  $128 \times 128$  pixel, PQT12 comme semi-conducteur (b) [39]**

Les matrices ainsi réalisées à partir de transistors en silicium amorphe et semi-conducteur polymère ont été intégrées dans des écrans électrophorétiques [37][39]. La figure II.B.20(b) montre une image de l'écran avec une matrice en silicium amorphe (résolution de 75 dpi).

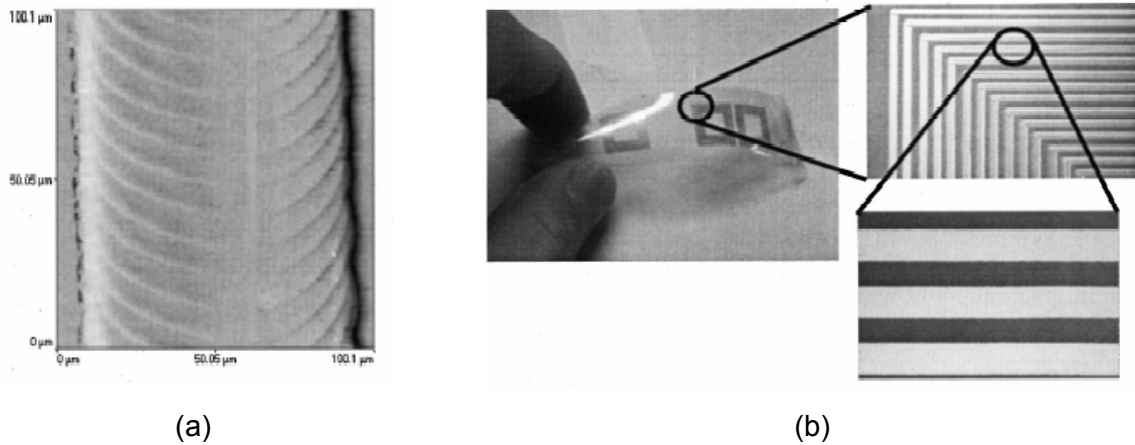
Pour la partie émettrice de lumière, dans le cas des OLEDs, les tailles critiques et tolérances requises sont en adéquation avec celle que l'impression par jet réalise déjà. Cambridge Display Technology [40] a démontré que l'impression par jet piézoélectrique était adaptée à la déposition de solutions polymères pour la réalisation d'OLEDs. Cette technologie devrait surpasser la technique d'évaporation sous vide grâce à son coût significativement inférieur. Cet avantage sur le coût devient de plus en plus important lorsque la taille des écrans croît. L'impression par jet émerge seulement mais devrait s'affirmer progressivement comme le procédé dominant pour la réalisation d'écrans OLEDs, particulièrement avec l'augmentation de leur surface. Le marché devrait approcher 3 milliards de dollars en 2008 avec un taux de croissance annuel de 50% [41]. De nouveaux

produits, écrans flexibles et enroulables, devrait aider à soutenir cette croissance dans la prochaine décennie.

### (b) Étiquettes RFID

Bien qu'il y ait eu des démonstrations de transistors imprimés, le travail sur les composants passifs et les interconnexions est moins répandu, alors qu'il est absolument crucial de développer de tels composants pour le développement de circuits RFID imprimés, en particulier des conducteurs imprimés avec une faible résistivité pour le développement d'inductance. Des composants passifs comme les inductances et capacités sont nécessaires pour les étiquettes RFID car ils sont utilisés comme filtres, oscillateurs. Le couplage inductif est utilisé pour le transfert d'énergie du lecteur à l'étiquette. Le challenge dans la fabrication de ces inductances est de réduire au maximum la résistance carrée, car celle-ci est à l'origine des pertes notamment à basse fréquence.

Des conducteurs imprimables avec une faible résistance sont donc cruciaux pour le développement de ces systèmes électroniques ultra-bas-coût comme les étiquettes RFID. Une solution développée par l'« Organic Electronics Group », Université de Californie, Berkeley, est une encre à base de nanoparticules d'or encapsulées dispersées dans le toluène qui, après recuit, forment un conducteur homogène avec une faible résistivité [42]. En optimisant la taille de ces nanoparticules (1.5 nm) et la longueur de chaîne de l'encapsulant (alcanethiol en C4 ou C6), il est possible d'obtenir un conducteur homogène après un recuit à une température compatible avec les substrats plastiques (<150°C). La température de frittage est de l'ordre de 130 °C ce qui autorise l'utilisation de substrats plastiques qui supportent difficilement des températures, au mieux, supérieures à 200°C. Après dépôt sur un substrat chauffé, le solvant s'évapore, l'encapsulant se dégrade et les nanoparticules peuvent coalescer pour former une couche conductrice. Pour une ligne de 1 µm d'épaisseur, la résistivité obtenue est de 0,023 Ω/□, soit approximativement une conductivité égale à 70% de celle de l'or massif. Redinger et al. démontrent ainsi un procédé de réalisation de composants passifs uniquement basé sur le jet de matière sur substrat plastique (inductances, capacités, interconnexion multi-niveaux) [43] (Fig. II.B.22). Ces composants passifs sont utilisables dans des systèmes RFID travaillant à des fréquences comprises entre 100 kHz et 15 MHz. Le procédé réalise notamment des lignes de 160 µm de large avec une résistance carrée de 23 mΩ/□, et des couches diélectriques d'une épaisseur de 340 nm à 3 µm. Comme diélectrique pour isoler les lignes d'interconnexion lors de croisement, ils utilisent une encre à base de polyimide (PI2555, HD Microsystems). L'impression de 3 couches successives de ce diélectrique (3µm) permet une bonne isolation entre 2 lignes d'interconnexion d'or.



**Fig. II.B.22 : Image AFM d'une ligne imprimée à base de nanoparticules d'or (a), microscopie optique d'une inductance imprimée par jet sur un substrat plastique [42]**

Des inductances en spirale de 350 nH ont été réalisées avec cette technologie. Le rayon du composant est 5000  $\mu\text{m}$ , avec une largeur de ligne de 160  $\mu\text{m}$ , un espacement entre les lignes de 100  $\mu\text{m}$ , et 5 tours. La résistance série est approximativement de 58  $\Omega$ , ce qui donne un facteur de qualité de 0,5 à 13,5 Mhz. Cette valeur est trop faible pour un circuit RFID, mais des couches d'au supplémentaires peuvent améliorer le facteur de qualité jusqu'à 1. De plus, pour des simulations avec un design optimisé du composant (largeur des lignes, nombre de tours, espacement, rayon, ...), ils obtiennent un facteur de qualité de 2,5, pour une inductance de 1  $\mu\text{H}$ .

Les capacités sont réalisées en imprimant une couche de polyimide entre 2 couches d'au. La couche doit être uniforme, sans trous et suffisamment fine pour créer d'importantes capacités pour un usage à 13,5 Mhz. Cela permet la réalisation des composants de 600x600  $\mu\text{m}$  avec une capacité moyenne de 42 pF avec une variation négligeable en fonction de la fréquence (1 à 13 MHz), l'épaisseur de polyimide est d'environ 340 nm. Les tensions de claquage sont supérieures à 70V. La permittivité relative calculée est de 4,5, contre 3,3 pour le fournisseur. Cela s'explique par la rugosité des couches et les variations d'épaisseurs inhérentes à l'impression par jet. Le procédé ainsi développé est capable de produire des inductances et des capacités intégrables dans une étiquette RFID. En utilisant la capacité moyenne de 42 pF, l'inductance requise pour obtenir une résonance à 13,5 MHz est 13  $\mu\text{H}$ , peut être réalisée avec un facteur de qualité de 9,5. Pour conclure, le groupe a donc démontré que l'on peut atteindre par jet de matière les performances requises pour les composants passifs du « tag RFID ».

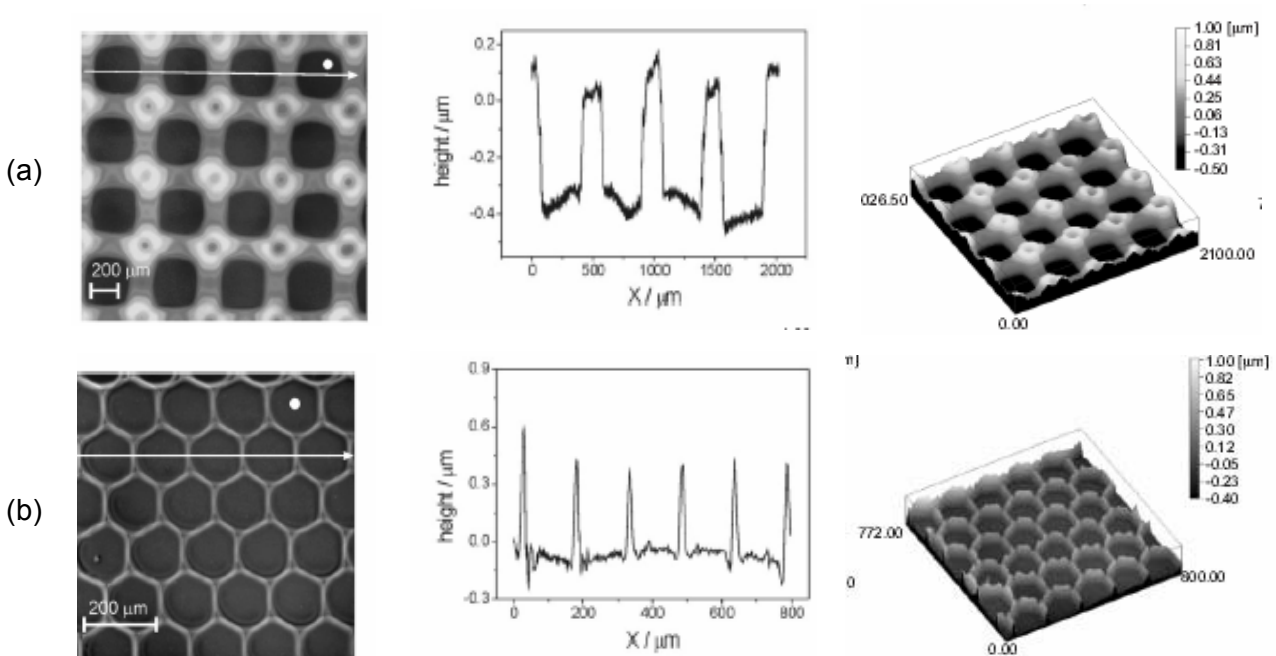
### (c) Electronique bas-coût et « smart objects »

Shen et al. ont réalisé un capteur de gaz à base de ZnO déposé à partir d'un sol-gel par jet d'encre en utilisant une imprimante commerciale [44]. Le film est imprimé sur un substrat d'alumine avec des électrodes d'or interdigitées. L'introduction de dopants (Ag, Pd,

ZrO<sub>2</sub>) dans le film permet une bonne sensibilité pour la détection de l'acétone (180 ppm). Il démontre que l'impression par jet permet également de déposer des matériaux inorganiques à partir de sol-gel. De plus, en changeant la composition de celui-ci, l'impression par jet laisse entrevoir la possibilité de déposer des matériaux fonctionnels avec une composition contrôlée pour augmenter la sensibilité du capteur au gaz que l'on cherche à détecter.

Marin et al. ont démontré l'imprimabilité d'une encre pour la réalisation de cellules solaires [45]. L'encre est un mélange binaire : un matériaux donneur d'électrons et un accepteur. L'impression par jet démontre ainsi son applicabilité dans les cellules solaires par impression directe de l'hétérojonction massive, élément actif de la cellule solaire.

De Gans et al. ont démontré que l'impression par jet permet la réalisation de microstructures dans un film polymère par impression d'un solvant qui dissout localement le polymère [46] (Fig. II.B.23).



**Fig. II.B.23 : Cavités rectangulaires réalisées dans un film polystyrène par impression d'acétophénone (distance entre les gouttes 70µm) (a), cavités réalisées dans le même film (distance entre les gouttes 30µm) (b)[46]**

Ces travaux démontrent la capacité de l'impression par jet pour le prototypage rapide et la réalisation de réseaux de microcavités. En faisant varier les paramètres, les possibilités sont nombreuses. Par exemple, la forme des trous est ajustable en jouant sur la distance entre gouttes (Fig. II.B.23).

### 3. Bilan

L'impression par jet constitue une remarquable rupture technologique pour la réalisation de composants électroniques. Depuis ses débuts modestes en 1984, la technologie s'est développée pour devenir la technologie dominante en bureautique. De

nombreuses entreprises commencent désormais à explorer le potentiel de l'impression par jet pour un grand nombre de nouvelles applications : fabrication d'une nouvelle génération d'écrans plats et de circuits bas-coût, réalisation de puces biologiques, prototypage rapide d'objets tridimensionnels, ... Toutes ces nouvelles applications sont des opportunités pour les fabricants de ces systèmes d'impression de tirer profit de leurs compétences en exploitant ces nouveaux marchés. Pour toutes ces applications, notamment la fabrication bas-coût de circuits, développée dans cette thèse, l'impression par jet fournit une méthode flexible qui est une alternative avérée aux procédés sur wafer silicium. Dans ce chapitre, nous nous sommes efforcés de démontrer les raisons pour lesquelles l'impression par jet peut devenir une technologie clef en électronique plastique. L'impression par jet appliquée à la fabrication d'écrans et de l'électronique bas-coût est fondamentalement un procédé innovant qui devrait permettre une large variété de nouveaux produits. L'impression par jet possède un potentiel immense mais doit démontrer que le transfert technologique vers une méthode de fabrication robuste et fiable est réalisable. La marche semble importante mais l'impression par jet a déjà montré sa capacité à créer une rupture technologique dans le monde de l'impression.

La technologie permet de déposer en solution des matériaux organiques et inorganiques. L'approche consistant à imprimer par jet des matériaux inorganiques constitue une alternative intéressante largement investiguée à l'heure actuelle. Ces derniers se présentent très prometteurs pour compenser les relativement faibles mobilités des matériaux organiques, qui limitent actuellement le développement des applications comme les étiquettes RFID. Un autre challenge est de parvenir à un contrôle très précis du positionnement et de la taille de la goutte. De fait, en raison des faibles mobilités, il est essentiel de parvenir à des tailles critiques de canaux inférieures à 10  $\mu\text{m}$ .

Pour l'électronique bas-cout, des challenges technologiques et des développements aux niveaux des matériaux sont encore nécessaires. L'établissement de l'impression par jet comme une méthode majeure de production de circuits bas-coût apparaît donc comme un challenge... en passe d'être franchi.

**BIBLIOGRAPHIE II.B**

- [1] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Imprimerie>
- [2] Huebler, U. Hahn, W. Beier, N. Lasch, T. Fischer, Proc. of POLYTRONIC 2002, IEEE Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics, Hongrie (2002)
- [3] B.E. Kahn, Organic Electronics Technology, Printed Electronics Consulting, Organic Electronics Association (2006)
- [4] M. Berggren, D. Nilsson, N.D. Robinson, Nat. Mater., 6, 3 (2007)
- [5] F. Savart, Mémoire sur la constitution des veines liquides lancées par des orifices circulaires en mince paroi, Annales de Chimie et de Physique, 53, 337 (1833)
- [6] L. Khun, R.A. Meyers, *Inkjet Printing*, Scientific American, 240, p.172 (1979)
- [7] S. Oller, *Inkjet Options*, American Printer, October (2001)
- [8] Tiny Bubbles, Technology Review, Janv./Feb. (2001)
- [9] Hewlett-Packard Offers \$495 Computer Printer, Dow Jones News Service, 3/12/1984 (1984)
- [10] J. Hosida, Canon's bubblejet printer bursts out, Electronic Engineering Times, 12/20/1990 (1990)
- [11] R. Beeson, *Desktop Inkjet Products Performance Study*, IS&T Non-Impact Printing Conference, 18, San Diego, CA (2002)
- [12] Get it in Print, Windows Magazine, 7(1), p. 44 (1999)
- [13] Wide and Narrow, Printing News, 147(14), p. 2 (2001)
- [14] J.-J. Eltgen, Techniques de l'Ingénieur, E5670
- [15] R.R. Allen, J.D. Meyer, W.R. Knight, *Thermodynamics and Hydrodynamics of Thermal Ink Jets*, Hewlett Packard Journal, May, 122 (1985)
- [16] Y. Wang, J. Bokor, A. Lee, Proc. Of SPIE, 5374, 628 (2004)
- [17] M. Fischetti, *Superhot Dots*, Scientific American, 287(6), 122 (2002)
- [18] Hansell, U.S. Patent, 2,512,743 (1950)
- [19] D.B. Bogy, F.E. Talke, IBM Jour. Res. Develop., 29, 314 (1984)
- [20] D.B. Bogy, F.E. Talke, IBM J. RES. DEVELOP., 28, 3 (1984)
- [21] K. Yoshimura, M. Kishimoto, T. Suemune, Inkjet Printing Technology, OKI Technical Review, 64, 41 (1998)
- [22] D.B. Wallace, W.R. Cox, D.J. Hayes, *Chapter 7 : Direct Write Using Inkjet Techniques*, Direct Write Technologies for Rapid Prototyping Applications, A. Pique and D. Crisey, Academic Press, San Diego (2002)

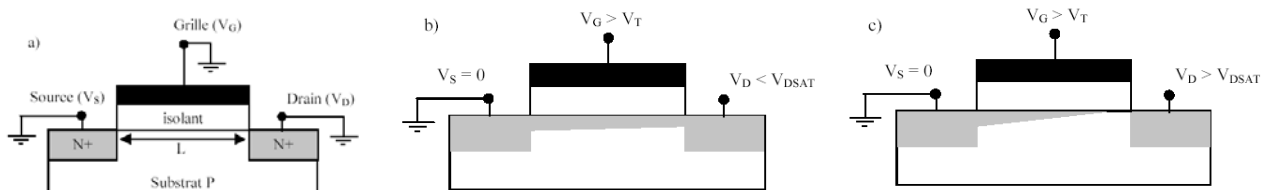
- [23] Advantage Epson? Advanced Micro Piezo Provides an Edge, Computer Retail Week, 9/14/1998 (1998)
- [24] P. Calvert, Chem. Mat., 13, 3299 (2001)
- [25] S.B. Fuller, E.J. Wilhelm, J.A. Jacobson, Journal of Micromechanical Systems, 11(1), 54 (2002)
- [26] [www.dimatix.com](http://www.dimatix.com)
- [27] K. Murata, IEEE Proc. of the International Conference on MEMS, NANO and Smart Systems (2003)
- [28] L. Chabinyk, W.S. Wong, A.C. Arais, S. Ready, R.A. Lujan, J.H. Daniel, B. Krusor, R.B. Apte, A. Salleo, R.A. Street, Proc. of the IEEE, 93, 8, 1491 (August 2005)
- [29] B. Comiskey, J.D. Albert, H. Yoshizawa, J. Jacobson, Nature, 394, 253 (1998)
- [30] J.R. Sheats, Proc. SPIE, 4688, 240 (2002)
- [31] B.-J. D. Gans, P.C. Duineveld, U.S. Schubert, Adv. Mat., 16, 203 (2004)
- [32] L.B. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J.R. Reynolds, Adv. Mat., 12, 481 (2000)
- [33] D. Huang, F. Liao, S. Molesa, D. Redinger, V. Subramanian, J. Electrochem. Soc., 150, 412 (2003)
- [34] M.L. Chabinyk, A. Salleo, Chem. Mater., 16, 4509 (2004)
- [35] B.A. MacDonald, K. Rollins, R. Eveson, K. Rakops, B.A. Rustin, M. Handa, Proc. Materials Research Soc. Symp., 769, H9.3 (2003)
- [36] W.S. Wong, S. Ready, R. Matusiak, S.D. White, J.P. Lu, J. Ho, R.A. Street, Appl. Phys. Lett., 80, 610 (2002)
- [37] W.S. Wong, S. Ready, J.P. Lu, R.A. Street, IEEE Electron Device Lett., 24, 9, 577 (2003)
- [38] K.E. Paul, W.S. Wong, S.E. Ready, R.A. Street, Appl. Phys. Lett., 83, 2070 (2003)
- [39] A.C. Arias, S. Ready, R. Lujan, W.S. Wong, K.E. Paul, A. Salleo, M.L. Chabinyk, R. Apte, R.A. Street, B.S. Ong, Y. Wu, P. Liu, B. Ong, Appl. Phys. Lett., 85, 3304 (2004)
- [40] J. Daniel, B. Kursor, P. Nylen, R. Street, 23<sup>rd</sup> Int. Display Research Conf., Phoenix, AZ (2003)
- [41] J.H. Daniel, B.S. Kursor, N. Chopra, R.A. Street, P.M. Kazmaier, S.E. Ready, J.H. Ho, Proc. Materials research Soc. Symp., 808, A.10.8 (2004)
- [42] Huang, F. Liao, S. Molesa, D. Redinger, V. Subramanian, J. Electrochem. Soc., 150(7), G412 (2003)
- [43] D. Redinger, S. Molesa, S. Yin, R. Farschi, V. Subramanian, 51, 12, 1978 (2004)
- [44] W. Shen, Y. Zhao, C. Zhang, Thin Solid Films 483, 382 (2005)
- [45] V. Marin, E. Holder, M.M. Wienk, E. Tekin, D. Kozodaev, U.S. Schubert, Macromol. Rapid Commun., 26, 319 (2005)
- [46] B.-J. de Gans, S. Hoenpener, U.S. Schubert, Adv. Mater., 18, 910 (2006)



## C. Transistor organique à effet de champ : physique du composant

### 1. L'effet de champ

Un transistor à effet de champ inorganique est un dispositif à 3 électrodes représenté sur la Figure II.C.1. On peut le considérer comme un barreau conducteur, silicium dopé P, appelé canal, aux extrémités duquel se trouvent 2 électrodes, appelées source (S) et drain (D). Lorsque ce barreau est polarisé longitudinalement par une tension entre drain et source  $V_D$ , un courant  $I_D$  circule dans le canal. L'intensité de ce courant va être proportionnelle à la conductance du canal. Une troisième électrode, appelée grille, isolée du reste du dispositif, module le courant  $I_D$  en modifiant la valeur de la conductance du canal via une variation de la densité de porteurs au sein de celui-ci. En dépit de différences au niveau de son mode de fonctionnement (§II.C.2), le principe du transistor organique à effet de champ est similaire à son homologue inorganique. L'ensemble Grille/Isolant/Substrat forme ainsi une capacité Métal/Oxyde/Semi-conducteur (MOS). Nous noterons, pour la suite,  $L$  la longueur du canal, c'est à dire la distance entre la source et le drain, et  $W$  la largeur du canal, ou développement de grille, c'est à dire la dimension transversale de la structure. Notons également que la source est prise comme référence de potentiel. Dans une telle structure, en l'absence de polarisation (Fig. II.C.1(a)), l'existence de deux jonctions P-N tête-bêche empêche le passage du courant entre la source et le drain. Le transistor est bloqué. Lorsque la grille est polarisée positivement, à une tension supérieure à la tension de seuil  $V_T$  du transistor, la capacité MOS fonctionne en inversion : un canal conducteur de type N dans le substrat P relie la source et le drain (Fig. II.C.1(b)). Le transistor devient passant.



**Fig. II.C.1 : Principe de fonctionnement d'un transistor à effet de champ : état bloqué (a), régime linéaire dans l'état passant (b), régime de saturation (c)**

A l'état passant, la caractéristique  $I_D(V_D)$  présente 2 régimes de fonctionnement (Fig. II.C.2):

- régime linéaire : pour de faibles  $V_D$ , la variation de la conductance le long du canal est négligeable. Le courant de drain  $I_D$  est proportionnel à  $V_D$  (Fig. II.C.1(b) et 2).
- régime de saturation : en augmentant  $V_D$ , la variation de la conductance le long du canal n'est plus négligeable. Le courant  $I_D$  varie de façon sous-linéaire avec  $V_D$ , jusqu'à saturation. En effet, lorsque la tension de drain atteint une certaine valeur, notée  $V_{DSAT}$ , il se produit ce qu'on appelle le pincement du canal, la capacité MOS

côté drain n'étant plus en inversion (Fig. II.C.1(c) et 2). Pour des valeurs de  $V_D$  supérieures à  $V_{DSAT}$ , le courant  $I_D$  sature.

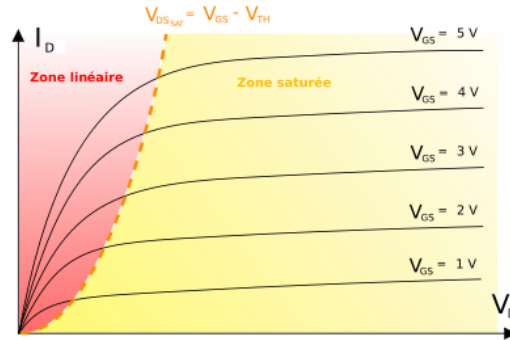


Fig. II.C.2 : Caractéristique idéale  $I_D(V_D)$ , pour différentes tensions  $V_G$  négatives, d'un transistor MOS silicium à effet de champ (canal N)

## 2. Principe physique du transistor organique

### a) Les différentes configurations

Un transistor organique à effet de champ peut se présenter sous 4 configurations (Fig. II.C.3). Les terminologies employées sont OFET (Organic Field-Effect Transistor) ou OTFT (Organic Thin-Film Transistor). Dans la configuration « top-gate », la grille se trouve au dessus, le dépôt de l'électrode de grille sur l'isolant constituant la dernière étape dans l'élaboration du transistor, contrairement à la configuration grille enterrée (« bottom-gate »), où le dépôt de la grille constitue la première étape de réalisation. Ensuite, l'ordre de dépôt des électrodes S&D par rapport au semi-conducteur organique (SCO) définit si la structure est non-coplanaire (« top-contact » ou « staggered ») ou coplanaire (« bottom-contact » ou « coplanar »).

	Non-coplanaire (staggered)	Coplanaire (coplanar)
Grille enterrée (bottom-gate)		
Grille au dessus (top-gate)		

Fig. II.C.3 : Différentes configurations d'un transistor organique à effet de champ

### b) Principe physique

L'origine de la charge induite par la tension de grille (i.e. l'effet de champ) s'explique d'après le diagramme simplifié des niveaux d'énergies électroniques sur la figure II.C.4 [1].

La figure II.C.4(a) montre les positions des bandes HOMO et LUMO du SCO relatives au niveau de Fermi de la source et du drain. Dans ce cas, la polarisation de grille est nulle.

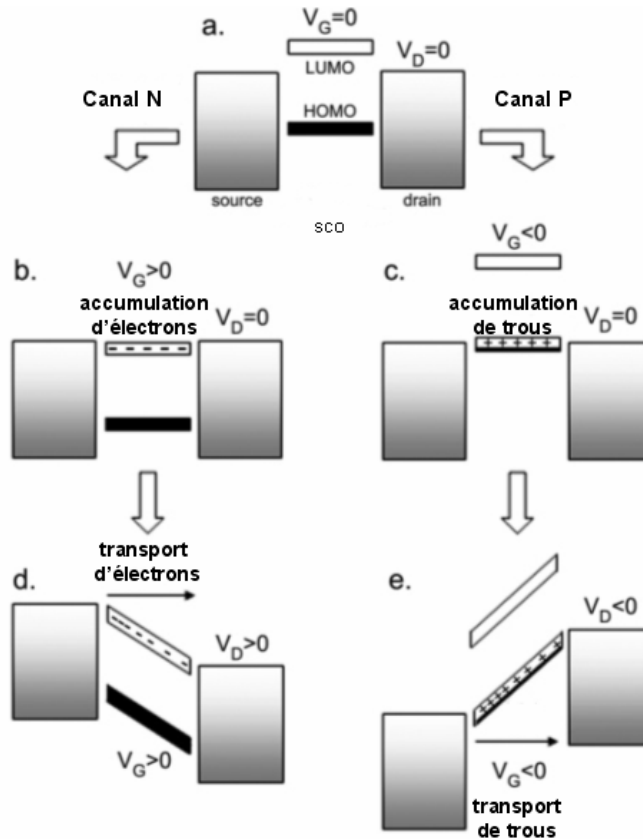


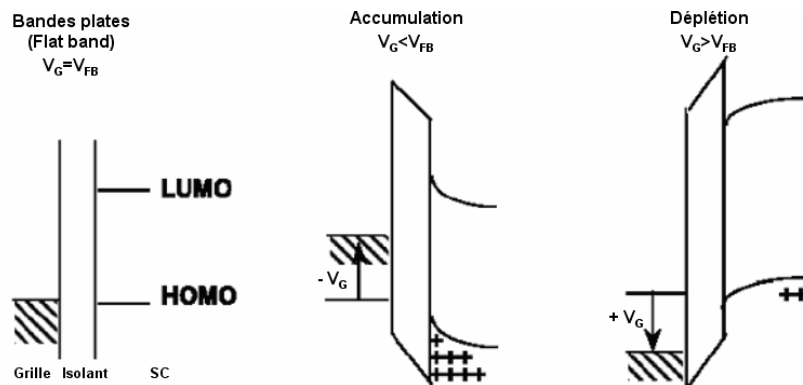
Fig. II.C.4 : Diagramme idéal des niveaux d'énergie dans un transistor organique à  $V_G=V_D=0$  (a), principe de fonctionnement en accumulation d'électrons (b) et transport associé (d), en accumulation de trous (c) et transport associé(e) (adaptée de [1])

Si une faible polarisation source-drain est appliquée, il n'y aura pas de conduction du fait de l'absence de charges mobiles dans le SCO. Les parties (b) et (d) montrent la situation si on applique une tension de grille positive avec  $V_D=0$  et  $V_D>0$  respectivement. L'application d'une tension de grille  $V_G$  positive crée un champ électrique à travers l'isolant. Ce champ induit que les niveaux HOMO et LUMO dans le SCO se décalent plus bas en énergie en respectant les niveaux de Fermi des contacts, qui restent fixes puisque leurs potentiels sont contrôlés extérieurement. Si le champ électrique de grille est suffisamment grand, la LUMO va interagir avec les niveaux de Fermi des contacts, et les électrons pourront alors circuler depuis les contacts vers la LUMO. Désormais, il y a des électrons mobiles à l'interface SCO/isolant, qui, sous l'application d'une tension au drain (d), donnent lieu à un courant électrique entre la source et le drain. Le même raisonnement s'applique pour une polarisation de grille négative (c) et (e). Les niveaux HOMO et LUMO se décalent vers le haut, la HOMO interagit avec les niveaux de Fermi des contacts et des électrons sortent du semi-conducteur par les contacts, laissant des trous chargés positivement derrière eux. Ces trous sont alors des charges mobiles qui bougent en réponse à une tension appliquée au

drain (e). Il faut noter que l'électrode de source est toujours le contact d'injection des porteurs quelque soit le signe de la polarisation de grille.

La figure II.C.4 est une manière de visualiser le mécanisme par lequel la conduction dans les OTFTs est modulée par la tension de grille. De fait, cette description pourrait mener à croire que tout SCO peut conduire aussi bien les trous que les électrons suivant le signe de la tension de grille, ce qui est faux : en général, un SCO donné sera plus conducteur avec l'une ou l'autre de ces polarisations, négative ou positive, suivant la position de ses bandes HOMO et LUMO essentiellement. Par conséquent, suivant leur structure de bande, et donc leur structure chimique, les SCO sont classés selon qu'ils soient conducteurs de trous (canal P) ou d'électrons (canal N).

Le transistor organique fonctionne en accumulation, et non pas en inversion. Il s'agit là d'une différence majeure entre les transistors à effet de champ organique et inorganique. Il se forme une couche d'accumulation des porteurs majoritaires de la structure, et non une couche d'inversion de porteurs minoritaires. Pour cela, la tension de grille  $V_G$  arrache des porteurs pour alimenter le canal. Le diélectrique de grille, étant un isolant, ces porteurs ne peuvent pas le traverser pour atteindre l'électrode de grille. Ainsi, ils vont s'accumuler à l'interface diélectrique/SCO pour devenir des porteurs mobiles de la couche d'accumulation. Le canal du transistor devient ainsi dopé en appliquant  $V_G$ . A l'inverse d'un dopage chimique, celui-ci est rapidement réversible en connectant  $V_G$  à la masse. La figure II.C.5 représente le diagramme de bandes vertical, pour différents  $V_G$ .



**Fig. II.C.5 : Diagramme de bandes d'un OTFT de type P : sans polarisation de grille (à gauche), en régime d'accumulation (au milieu) et en régime de déplétion (à droite) (adaptée de [2])**

**c) Les différents régimes suivant les polarisations de grille  $V_G$  et de drain  $V_D$**

**(1) OTFT à canal P**

La figure II.C.6 représente un transistor à effet de champ organique, le semi-conducteur dans ce dispositif est de type P avec un dopage faible (+ indique une charge positive libre dans le semi-conducteur et  $\ominus$  le contre-ion consécutif au dopage).

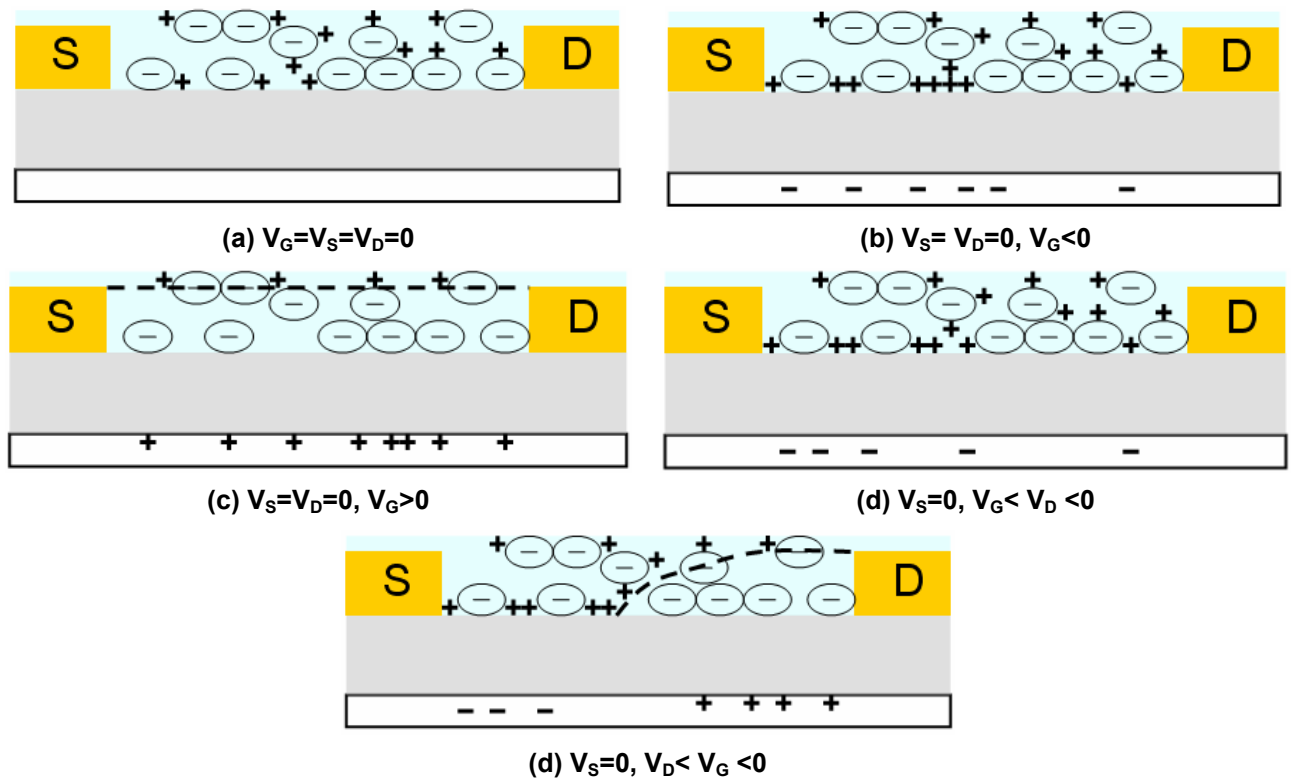


Fig. II.C.6: Schéma du transistor sans aucune polarisation  $V_G=V_S=V_D=0$  (a), développement d'une couche d'accumulation positive lorsque  $V_G<0$  (b), développement d'une zone de déplétion lorsque  $V_G>0$  (c), développement d'une densité de charges non-uniforme dans le canal lorsque  $V_G<V_D<0$  (d), développement d'une zone de déplétion au niveau du drain lorsque  $V_D<V_G<0$  (e) (adaptée de [4])

La figure II.C.6(a) représente le transistor sans aucune polarisation. Si on applique une faible polarisation de drain, le courant  $I_D$  sera faible et ohmique, correspondant à la conductivité du film,  $\sigma$ , selon la relation (1), où  $t$  est l'épaisseur de la couche semi-conductrice :

$$\sigma \cong \left( \frac{L}{Wt} \right) \frac{I_D}{V_D} \Big|_{V_G=0, V_D \rightarrow 0} \quad (1)$$

On considère alors que le transistor est dans son état bloqué. On met ici en évidence l'intérêt d'utiliser un semi-conducteur organique avec une conductivité intrinsèque la plus faible possible. Idéalement, aucun courant ne peut circuler entre la source et le drain, même si il existe une différence de potentiel. On voit ici l'intérêt de porter une attention toute particulière à la pureté du semi-conducteur et de prévenir le dopage de celui-ci. Nous utiliserons ses propriétés extrinsèques de semi-conductivité, i.e. sa capacité à transporter les charges injectées par les électrodes ou fournies par les dopants chimiques. L'inconvénient majeur est que, pour ces raisons, le niveau de dopage est limité. De fait, ce dopage entraîne la création de niveaux polaroniques dans la bande interdite et, s'ils sont trop nombreux, il y a un recouvrement important de ces niveaux polaroniques et l'apparition d'une conductivité non négligeable même sans polarisation de grille (cf. §II.A). Ainsi, on va favoriser l'ordre et la conjugaison dans ces films plutôt que le dopage, pour avoir un recouvrement maximal des

systèmes  $\pi$  des différentes molécules, où les charges libres se déplaceront plus facilement, et donc atteindre de meilleures propriétés extrinsèques de semi-conductivité.

Si une polarisation négative,  $V_G$ , est maintenant appliquée à la grille (Fig. II.C.6(b)), on crée une zone d'accumulation dans le SCO près de son interface avec l'isolant, par courbure de bande à l'interface. Les charges positives additionnelles accumulées dans cette région sont fournies par le contact de source, idéalement ohmique. Si l'isolant a une capacité par unité de surface,  $C_i$ , alors la charge accumulée par unité de surface vaut  $V_G C_i$ , en considérant que la faible perte de tension à travers le SCO est négligeable. Pour compenser, une densité de charge négative égale est stockée sur la grille à l'interface avec l'isolant. Le SCO contient alors des charges positives, provenant à la fois du dopage et de l'effet de champ, qui forment la couche d'accumulation. Si ces dernières sont mobiles et pas piégées, alors, lorsqu'une faible polarisation est appliquée au drain, un courant plus grand que le courant parasite de conduction parallèle sera mesuré. Clairement un paramètre important du matériau sera la facilité avec laquelle ces charges accumulées pourront bouger sous l'influence d'un champ électrique, i.e. leur mobilité,  $\mu$ .

Si on applique une polarisation positive à la grille, alors une courbure de bande opposée se produit dans le semi-conducteur à l'interface, donnant lieu à une déplétion des charges (Fig. II.C.6(c)). Les charges positives induites par le dopage dans la zone de déplétion sortent du dispositif par le contact ohmique de drain. En augmentant cette polarisation positive au niveau de la grille, la zone de déplétion va croître dans le SCO jusqu'à éventuellement ce que l'épaisseur totale du film soit déplétée. La largeur de cette zone de déplétion,  $Z$ , a été modélisée par l'équation (2), où  $N_A$  est la densité de porteurs de charges et  $\epsilon_S$  la permittivité du semi-conducteur [3] :

$$Z = \frac{\epsilon_S}{C_i} \left[ \left( 1 + \frac{2C_i^2 V_G}{qN_A \epsilon_S} \right)^{1/2} - 1 \right] \quad (2)$$

Pour une épaisseur du film semi-conducteur donnée,  $t$ , l'équation (2) peut être utilisée pour estimer la limite haute de la densité de porteurs de charge. Dans le MOS silicium de type n, une couche d'inversion de charges négatives est produite dans le semi-conducteur à son interface avec l'isolant sous des polarisations de grille positives. Ce phénomène ne se produit pas dans les transistors organiques car les contacts présentent des travaux de sortie élevés pour les SCO de type p et ne sont pas ohmiques pour l'injection d'électrons. D'autre part, les taux d'électrons générés thermiquement sont inférieurs de plusieurs ordres de grandeur en raison du gap plus large des SCO (1,12 eV pour le silicium, 2,7 eV pour le PPV par exemple).

Comme montré au-dessus, les mesures avec de faibles  $V_D$  sont utiles pour déterminer certains paramètres du matériau, comme la mobilité et la conductivité.

Néanmoins, dans la pratique, les transistors sont souvent utilisés dans des régimes à  $V_D$  élevées. Commençons avec  $V_G$  élevée et  $V_D$  faible, on peut alors considérer que la charge accumulée par unité de surface est uniforme dans tout le canal du transistor (Fig. II.C.6(b)). Cependant, lorsque  $V_D$  devient plus négative, le potentiel du SCO au niveau de l'interface avec l'isolant devient une fonction de la position dans le canal. En se rapprochant du drain, la différence de potentiel diminue, donnant lieu à une densité de charges accumulées plus faible. Au contact de source, la densité de charges reste la même. Dans le canal, la densité de charge est intermédiaire entre ces 2 extrêmes. Par conséquent, la densité de charges accumulées va décroître depuis la source vers le drain (Fig. II.C.6(d)). Si la tension de drain devient plus négative que celle de la grille, une zone de déplétion apparaît et croît depuis le drain (Fig. II.C.6(e)). C'est l'origine du régime de saturation du transistor à effet de champ (conductance dynamique nulle).

Sans polarisation de drain, la densité de charge négative est uniforme le long du canal. Si on considère les contacts comme ohmique et un seuil de fonctionnement nul ( $V_{FB}=0V$ ), pour une tension de drain positive, la densité de charge par unité de surface ( $C/cm^2$ ) induite pour une position donnée  $x$  dans le canal est proportionnelle à la différence de potentiel  $V_G-V(x)$  (relation (3)) :

$$q_{ind}(x) = n(x)et = C_i (V_G - V(x)) \quad (3)$$

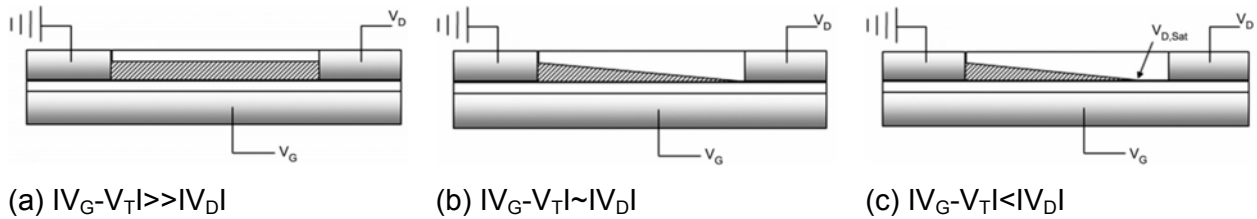
où  $n(x)$  est la concentration de charge dans le canal ( $cm^{-3}$ ) et  $e$  la charge élémentaire.

Les premiers porteurs de charges ne sont pas introduits dans le SCO à  $V_G=0$ . Pour un SCO à canal p, un transfert de charge entre le métal et le SCO résulte d'une disparité entre le niveau de Fermi du métal et la HOMO, formant un dipôle et une courbure de bande dans le SCO. Cela nécessite l'application d'une tension  $V_G$  non nulle (assimilée à  $V_{FB}$ ) pour atteindre la condition de bandes plates. De plus, si il y a un nombre important de pièges profonds pour les trous dans le film (suffisamment profonds pour rendre les trous piégés à l'intérieur effectivement immobiles), ceux-ci doivent être remplis avant que le canal conduise effectivement. Réciproquement, si le canal est dopé de manière non intentionnelle (par des impuretés résiduelles, par exemple), il sera conducteur à  $V_G=0$ . Dans toutes ces situations, il est pratique de définir une tension de seuil,  $V_T$ , nécessaire pour introduire des charges mobiles.  $V_T$  est un paramètre qui prend en compte tous les effets décrits précédemment. Pour un matériau à canal p :

- doper le canal déplace  $V_T$  vers des tensions positives (en d'autres termes, le dispositif doit être polarisé positivement pour être bloqué),
- les pièges profonds déplacent  $V_T$  vers des tensions négatives,
- un écart en énergie entre la HOMO et le niveau de Fermi du contact peut déplacer  $V_T$  dans l'une ou l'autre des directions suivant la différence d'alignement.

En considérant cette notion de seuil, l'équation (3) devient :

$$q_{ind}(x) = n(x)et = C_i (V_G - V_T - V(x)) \quad (4)$$



**Fig. II.C.7 : profil de concentration des porteurs dans le canal d'un OTFT en régime linéaire (a), pincement du canal lorsque  $V_D \approx V_G - V_T$  (b), profil en régime saturé (c)[adaptée de 1]**

La figure II.C.7(a) montre que, lorsque  $V_D=0$ , la densité de charge dans le canal est uniforme pour une tension  $V_G$  donnée (comme idéalement  $V_T$  n'est pas une fonction de  $x$  et que, quand  $V_D=0$ ,  $V(x)=0$ ). Néanmoins, si  $V_D$  est non nulle mais inférieure à  $V_G$ , il y a un gradient linéaire de concentration (Fig. II.C.7(b)). Pour une  $V_D$  donnée faible, la valeur moyenne de  $q_{ind}$  est  $C_i(V_G - V_T - V_D/2)$ , c'est la densité de charge par unité de volume au centre du canal. A gauche du centre, la densité de charge sera plus grande, et à droite, elle sera plus faible. Lorsque  $V_D = V_G - V_T$ , le canal devient « pincé », l'augmentation de  $V_D$  déplace ce point de pincement et l'éloigne de la source (Fig. II.C.7(c)), créant une zone déplétée de charges libres.

### (2) OTFT à canal N

Le principe de fonctionnement des OTFTs de type n est similaire, seul le signe des polarisations  $V_G$  et  $V_D$  change. Le SCO de type n conduit, cette fois, des électrons pour des tensions de grille positives. L'application d'une tension  $V_G$  positive induit des charges positives à l'interface grille/isolant et un nombre égal de charges négatives proche de l'interface SCO/isolant (fournies par la source).

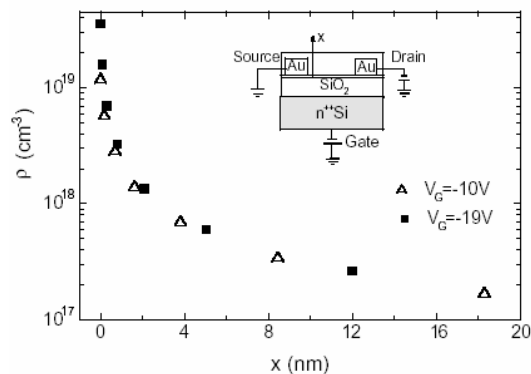
#### d) Mobilité locale des porteurs de charge

Dans les transistors conventionnels, l'expression de la mobilité ne tient pas compte de la distribution des porteurs de charge. Néanmoins, dans les transistors organiques, la mobilité locale des porteurs de charge décroît depuis l'interface SCO/isolant vers le cœur de la couche, ceci en raison de sa dépendance avec la densité de porteurs de charge [5]. Pour extraire la mobilité, les équations standards des MOSFETs [6] tiennent compte de la quantité totale de charges induites  $C_i V_G$ , mais pas de leur distribution dans le canal.

Contrairement au silicium monocristallin conventionnel, dans les SCO désordonnés, les propriétés de transport sont dominées par des états localisés [4][7]. En raison de l'augmentation de la densité de porteurs, les états les plus bas du SCO sont remplis et toute charge additionnelle dans le système nécessitera une énergie d'activation plus faible pour



sauter vers un site voisin. Le résultat est une mobilité croissante avec la densité de porteurs. Pour comprendre les caractéristiques électriques des SCO, il est important de réaliser que, dans un transistor organique, la densité de porteurs de charges n'est pas distribuée uniformément dans le canal d'accumulation, mais dépend de la distance à l'interface. Par conséquent, la mobilité, qui est dépendante de la densité de porteurs, n'est pas distribuée de manière uniforme dans la couche d'accumulation. Typiquement, à 2 nm de l'interface, la mobilité diminue d'un facteur 2-4 [5]. La figure II.C.8 présente une simulation numérique du profil de densité de porteurs [5]. Il apparaît que pour  $V_G = -19V$ , la densité de porteurs décroît de  $3,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  à l'interface ( $x=0$ ) à  $1,3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  à 2nm de l'interface [5]. Pour  $V_G = -10V$ , la totalité des charges induites est divisée par 2.



**Fig. II.C.8 : Calcul numérique de la densité de porteurs dans le canal d'accumulation perpendiculairement à l'interface SCO/isolant pour un SCO non dopé à canal P pour  $V_G = -10V$  et  $V_G = -19V$  ( $C_i = 15,5 \text{ nF/cm}^2$  et  $\epsilon_r = 2,9$ ) [5]**

Pour tenir compte de la dépendance de la mobilité avec la densité de porteurs, on utilise le modèle récemment développé par Vissenberg et Matters [7]. Dans leur modèle, le transport de charge est gouverné par le « hopping » entre états localisés. Pour un tel système, avec un niveau de dopage faible, le niveau de Fermi est en queue d'une distribution gaussienne d'états et la densité d'état (DOS) est une exponentielle. D'après l'expression de la mobilité locale  $\mu_l$  en fonction de la densité de porteurs (que je ne détaille pas ici), les résultats obtenus par Tanase et al.[5] concernant la dépendance spatiale de la densité de porteurs et de la mobilité sont présentés sur la figure II.C.9, pour 2 SCOs de type p. Le courant découlant de l'effet de champ est alors calculé.

Dans ces conditions de fonctionnement, le modèle est cohérent. Pour le PTV, la mobilité locale varie de  $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/Vs$  à l'interface à  $1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/Vs$  à 2,7nm de celle-ci, et pour le P3HT, de  $6,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/Vs$  à l'interface à  $1,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/Vs$  à 2nm de celle-ci [5]. Pour interpréter le transport de charge dans les OTFTs, il est crucial de comprendre comment une telle distribution de la mobilité se corrèle à la mobilité conventionnelle extraite de l'équation (9). Il apparaît que la mobilité locale des porteurs à l'interface SCO/isolant pour  $V_G = -19V$  est supérieure de 15% et 9%, respectivement pour le PTV et le P3HT, à celle extraite de l'équation (Fig. II.C.9). Cette différence relativement faible résulte, non seulement du fait que

la majorité des porteurs sont localisés près de l'interface, mais aussi que ces porteurs ont la plus grande mobilité. Ainsi, le courant résultant de l'effet de champ est principalement déterminé par les porteurs à cette interface. Par conséquent, l'erreur induite par l'approximation faite, i.e. tous les porteurs ont la même mobilité, est relativement faible.

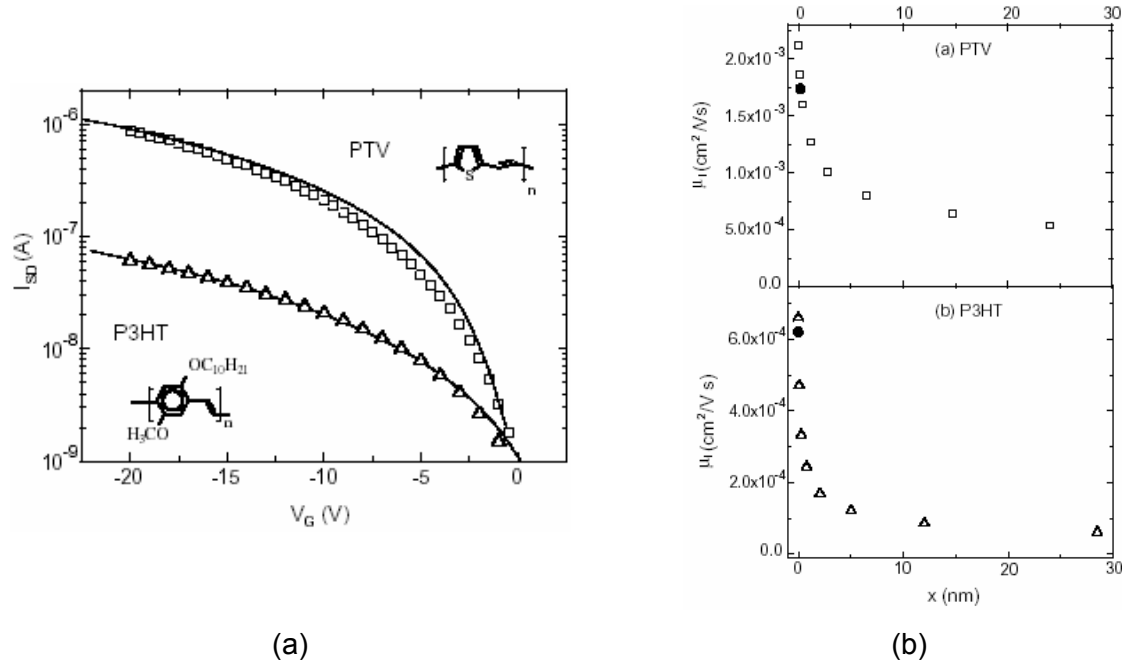


Fig. II.C.9 :  $I_D(V_G)$  pour 2 transistors à base de PTV et de P3HT ( $V_D=-2V$ ), la ligne continue montre le courant de drain calculé (a), mobilité locale  $\mu_l$  des porteurs en fonction de la position dans la couche d'accumulation pour  $V_G=-19V$  et la mobilité extraite de l'équation (9) [5]

Pour conclure ce paragraphe, on peut dire que dans les OTFTs la dépendance de la mobilité avec la tension de grille est déterminée par le fait que la mobilité locale dépende de la densité de porteurs de charge, ainsi on doit tenir compte de leur distribution perpendiculairement à l'interface SCO/isolant [5][9][10]. Bien que les variations locales de la mobilité soient fortes dans le canal, le calcul conventionnel de la mobilité est une bonne approximation de la mobilité locale à l'interface.

### 3. Caractérisation électrique et extraction des paramètres

Le principe de fonctionnement du transistor organique peut être décrit quantitativement si un certain nombre d'hypothèses, correspondant à un scénario idéal, sont faites :

- l'épaisseur du dispositif doit être faible comparée à la longueur de canal
- la source et le drain forment des contacts idéaux avec le semi-conducteur (pas de résistance de contact ou de barrière à l'injection)
- le semi-conducteur n'est pas dopé et ne présente pas de sites pièges
- la mobilité des porteurs est indépendante de  $V_G$  et  $V_D$

A noter, dans la réalité, peu voir aucune de ces hypothèses n'est vérifiée. Moyennant ces hypothèses, les caractéristiques électriques I-V des transistors organiques sont modélisables

de manière semblable à celles des transistors à effet de champ conventionnels [6], et, nous venons de voir, que la mobilité extraite est une bonne approximation. Pour caractériser  $I_D$  en fonction de  $V_G$  et  $V_D$ , 2 types de mesure sont réalisés : les courbes de sortie représentant une famille de courbes  $I_D=f(V_D)$  pour différentes  $V_G$ , et les courbes de transfert représentant une famille de courbes  $I_D=f(V_G)$  pour différentes  $V_D$ .

Quelque soit le régime, pour un SCO de type p, on distingue trois parties dans les courbes de transfert (Fig. II.C.10(b) et 11(b)). Pour  $V_G > 0$ , lorsque que le canal est déplété, on mesure un courant  $I_D$  très faible et constant ( $I_{OFF}$ ). Ensuite, lorsque  $V_G$  varie vers des valeurs négatives, une petite variation de  $V_G$  entraîne une croissance importante de  $I_D$ . De fait, après remplissage des pièges profonds, on remplit la queue de la bande HOMO, et de par l'allure exponentielle de la queue de la bande (DOS), une faible variation de  $V_G$  entraîne une croissance importante de la densité de charge et donc de  $I_D$ . En forte accumulation,  $V_G$  très négatives, en raison de la densité de charges élevée, on continue de remplir la DOS mais les niveaux énergétiques se trouvent au centre de la gaussienne. Ce qui explique la faible croissance de  $I_D$  et la saturation. L'allure de la courbe de transfert est donc directement reliée à la structure électronique du semi-conducteur et de la DOS.

Pour établir l'équation régissant le courant de drain  $I_D$ , il faut partir de la définition de la conductivité  $\sigma = ne\mu$  et lui substituer l'équation (4). L'intégration de cette expression entre la source ( $x=0, V=0$ ) et le drain ( $x=L, V=V_D$ ) donne l'équation complexe décrivant  $I_D$  [6]. Celle-ci est simplifiable suivant les conditions de fonctionnement du transistor.

### a) Régime linéaire

Pour  $V_D$  faible ( $|V_D| \ll |V_G - V_T|$ ),  $I_D$  est relié aux tensions  $V_D$  et  $V_G$  par la relation (5) dans le régime linéaire.  $I_D$  augmente linéairement avec  $V_D$ .

$$I_D = \frac{W}{L} C_i \mu (V_G - V_T) V_D \quad \text{pour } |V_D| \ll |V_G - V_T| \quad (5)$$

De l'équation (5), on déduit les grandeurs suivantes :

- La transconductance qui permet le calcul de la mobilité :

$$g_m = \left( \frac{\partial I_D}{\partial V_G} \right)_{V_D \rightarrow 0} = \frac{W C_i \mu V_D}{L} \quad (6)$$

- La conductance du canal définit par :

$$g_D = \left( \frac{\partial I_D}{\partial V_D} \right)_{V_G} = \frac{W \mu C_i}{L} (V_G - V_D - V_T) \quad (7)$$

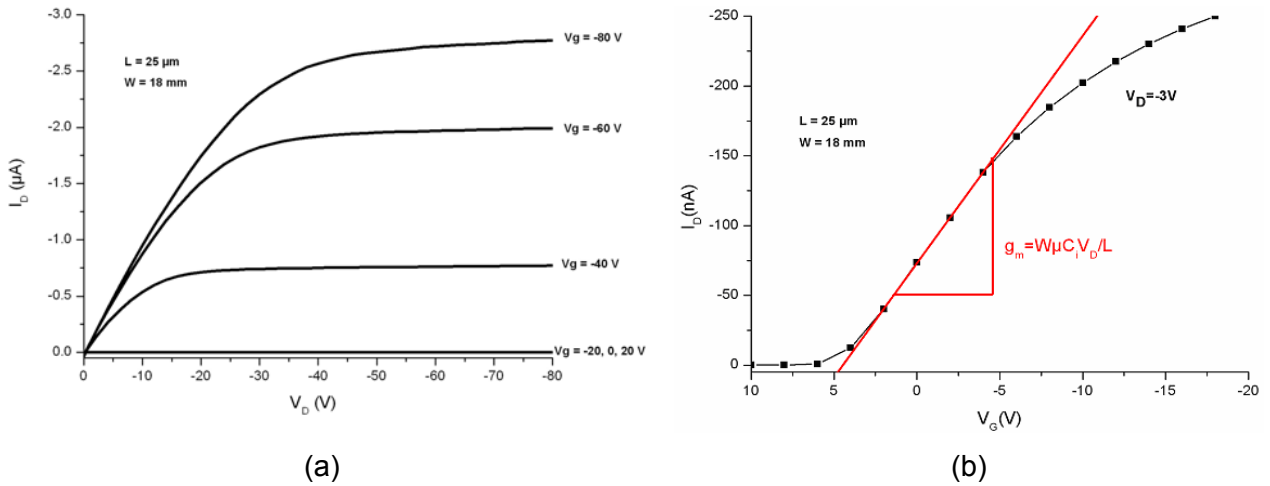


Fig. II.C.10 : Courbes de sortie (a) et de transfert en régime linéaire (b) d'un transistor organique imprimé au laboratoire (SCO de type p)

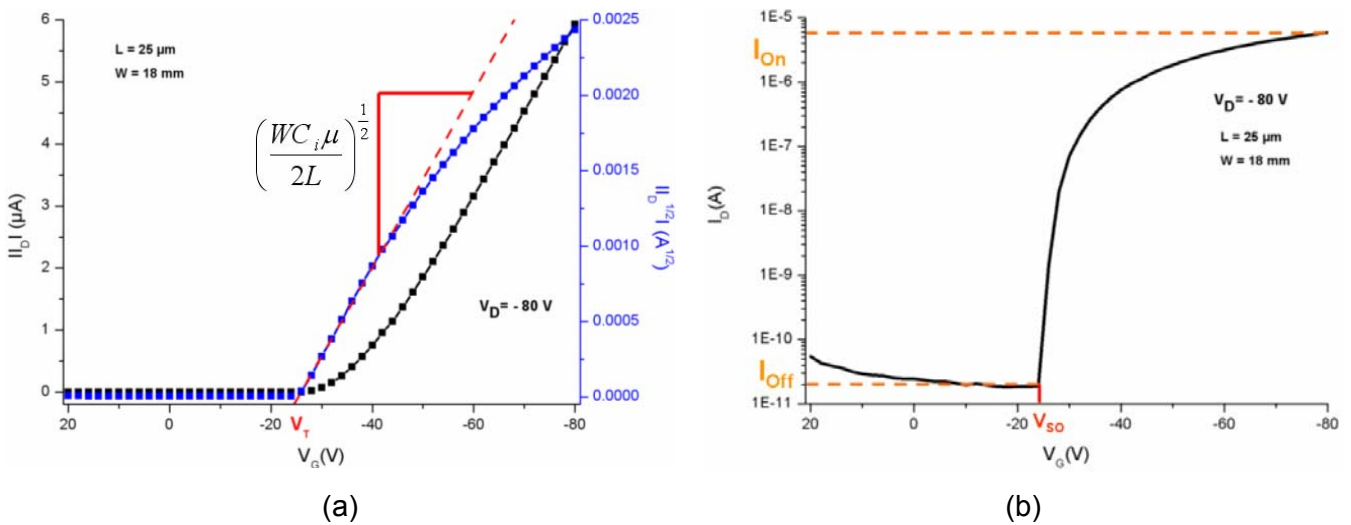
**b) Régime de saturation**

Lorsque  $V_D = V_G - V_T$ , le canal devient pincé (Fig. II.C.7(b)). Une augmentation de  $V_D$  se traduit alors par un déplacement vers la source de ce point de pincement (Fig. II.C.7(c)). L'augmentation de  $V_D$  ne donne lieu à aucune augmentation du courant, puisque la résistance du canal depuis la source vers le point de pincement reste la même, et les porteurs sont balayés depuis le point de pincement vers le drain par le champ électrique latéral dans la zone de déplétion. Substituer  $V_D = V_G - V_T$  dans l'équation (5) nous donne une équation (8) décrivant les caractéristiques I-V du transistor en régime de saturation.

$$I_{D,sat} = \frac{W}{2L} \mu C_i (V_G - V_T)^2 \quad (8)$$

La transconductance s'exprime alors par :

$$g_m = \left( \frac{\partial I_D}{\partial V_G} \right)_{V_D} = \frac{WC_i \mu}{L} (V_G - V_T) \quad (9)$$



**Fig. II.C.11 : Courbes transfert en régime de saturation d'un transistor organique imprimé au laboratoire (SCO de type p) (idem fig. II.C.10) : échelle linéaire (a) et logarithmique (b)**

### c) Extraction des paramètres

#### (1) Mobilité

La mobilité des porteurs peut être évaluée de deux manières, selon le régime de fonctionnement pris en compte. La valeur de la mobilité se détermine par l'intermédiaire de la transconductance  $g_m$  dans chacun des régimes respectifs : linéaire (relation (6)) et saturation (relation (9)).

En régime linéaire, pour déterminer la mobilité, il suffit simplement de tracer le graphe  $I_D(V_G)$  puis de calculer la pente de la partie linéaire de cette courbe ( $g_m$ ) (Fig. II.C.10).

$$\mu = g_m \frac{L}{W} \frac{1}{C_i V_D} \quad (10)$$

Si on se place en régime de saturation, la mobilité peut être déterminée par la pente de la courbe  $I_D I_D^{1/2} = f(V_G)$  (Fig. II.C.11) :

$$\mu = \frac{2L}{W} \frac{1}{C_i} \left( \frac{\partial I_D^{1/2}}{\partial V_G} \right)_{V_D}^2 \quad (11)$$

Pour la même valeur théorique, des différences entre les 2 mesures peuvent être observées. De par sa dépendance avec la tension de grille, il semble plus significatif physiquement de choisir la mobilité dans le régime linéaire. De fait, pour une tension de drain la plus faible possible, la mobilité est considérée comme quasi-constante sur toute la longueur du canal.

#### (2) Tension de seuil

Sur le graphe  $I_D^{1/2} = f(V_G)$ , en régime de saturation, on peut déduire  $V_T$  de l'intersection de la droite avec l'axe des abscisses (Fig. II.C.11). Dans le modèle utilisé [6],  $V_T$  correspond, pour les transistors MOS inorganiques, à la valeur de tension de grille à laquelle le canal d'inversion se crée. Le transistor organique fonctionnant en régime d'accumulation avec des mécanismes de transport différents, ainsi que des contacts de nature différente (ohmique et non une jonction PN), on peut s'interroger sur la validité de cette valeur. De fait, dans ce modèle  $V_T$  devrait être nulle car le transistor organique opère en accumulation. Néanmoins, plusieurs éléments vont contribuer à l'établissement d'une tension seuil, assimilée à  $V_T$ .

La première de ces contributions provient du dopage de la couche semi-conductrice. Plus le niveau de dopage  $N$  ( $\text{cm}^{-3}$ ) sera élevé et plus cette contribution sera majoritaire. En ne considérant que cette contribution, il est donc possible de calculer le niveau de dopage par la relation (12), où  $t$  est l'épaisseur de la couche de SCO.  $V_T$  est la tension nécessaire pour dépléter une couche d'épaisseur  $t$  avec un niveau de dopage  $N$ .

$$V_T = \frac{eNt}{C_i} \quad (12)$$

Une autre contribution possible à  $V_T$  provient de l'établissement du potentiel de bandes plates. De fait, lorsque les niveaux d'énergie diffèrent de part et d'autre de l'isolant, où si il existe des charges d'interface ( $Q_i$ ), il est nécessaire de prendre en compte ce potentiel  $V_{FB}$  nécessaire à alignement des niveaux :

$$V_{FB} = \frac{W_{SD} - W_{SC}}{e} - \frac{Q_i}{C_i} \quad (13)$$

La dernière contribution provient des pièges présents dans le SCO. La formule de  $V_T$  suppose que les porteurs soient libres. Ce n'est pas la réalité dans les semi-conducteurs organiques car beaucoup de ces porteurs vont être capturés par des pièges [11].

Dans ces conditions, Meijer et al. [13] suggère d'utiliser un paramètre plus significatif : la tension « switch-on »,  $V_{SO}$ . Ce potentiel est défini comme le potentiel de bandes plates. Pour  $V_G < V_{SO}$ ,  $I_D$  reste constant, et pour  $V_G = V_{SO}$ ,  $I_D$  commence à croître (Fig. II.C.11). On note notamment que  $V_T$  ne coïncide pas toujours avec la croissance exponentielle du courant (désignée par  $V_{SO}$ ). De fait, en plus des pièges profonds qui immobilisent les porteurs au minimum sur toute la durée des mesures, il y a inévitablement aussi une distribution de pièges peu profonds avec des taux de libération de l'ordre du temps de mesure. Quand  $V_G$  augmente, plus de ces pièges sont remplis et sont ensuite indisponibles pour piéger les porteurs suivants. Par conséquent, la mobilité de saturation apparaîtra comme continûment croissante avec  $V_G$ , et cela se traduit par un offset entre  $V_{SO}$  et  $V_T$ . En général, plus grande est la mobilité et plus faible est cet offset, puisque que de faibles mobilités et de larges offsets sont symptomatiques d'une grande concentration en pièges peu profonds.

#### **(a) Rapport $I_{On}/I_{Off}$**

Le rapport  $I_{On}/I_{Off}$  est le paramètre crucial du transistor, il correspond au rapport des courants lorsque la tension  $V_G$  commute entre l'état On et l'état Off. La conductivité dans l'état Off est fortement dépendante de la quantité résiduelle de dopant, qui crée des porteurs de charges dans le SCO. Ces porteurs de charges, indépendant de la tension de polarisation  $V_G$  sont donc indésirables car ils créent une conductivité à l'état Off et réduisent ainsi ce rapport. Dans la première approximation, la conductivité à l'état On est liée à la concentration des porteurs de charges créés par l'effet de champ et à leur mobilité.

#### **(b) Pente sous le seuil S**

La paramètre  $S$ , relation (14), donne les caractéristiques sous le seuil et renseigne sur la vitesse de basculement du transistor. Il s'exprime en V/decade et quantifie la croissance exponentielle de  $I_D$  sous le seuil.

$$S = \frac{dV_G}{d(\log I_D)} \quad (14)$$

Pratiquement, on utilise sa valeur normalisée à la capacité de grille pour comparer les films déposés sur différents diélectriques ou sur des diélectriques d'épaisseurs différentes :

$$S_n = C_i S \quad (15)$$

Cette grandeur donne la quantité de charges, induites par  $V_G$ , requises pour augmenter  $I_D$  d'une décade près de  $V_{SO}$ . Une valeur élevée de  $S$  implique une grande concentration de pièges peu profonds, i.e. une région de basculement diffuse (« turn-on region », [13]).

### (c) Validité des paramètres extraits

Le modèle, initialement développé pour les transistors MOS silicium, utilisé pour décrire le fonctionnement des transistors organiques et permettant leur caractérisation, est un moyen d'extraire un certain nombre de paramètres. Bien que les hypothèses de départ soient imparfaites ( $\mu$  constante n'est vrai que pour des champs électriques faibles par exemple), ce modèle est actuellement utilisé par défaut. Il faut donc rester critique sur les paramètres extraits, notamment  $\mu$  et  $V_T$ . De nombreuses études visent à affiner cette compréhension des semi-conducteurs et des transistors organiques. Ainsi, les modèles présentés ici sont concurrencés par d'autres et toute la lumière n'est pas faite sur les phénomènes physiques régissant le comportement des transistors organiques.

### d) Vitesse des circuits

En fonction des applications visées, le transistor doit commuter à des vitesses relativement élevées. Nous allons discuter les facteurs qui limitent la vitesse des circuits organiques. De faibles longueurs de grille,  $L$ , permettent d'augmenter  $I_D$ , mais  $L$  est encore plus important pour la vitesse de commutation du transistor. La vitesse maximum à laquelle le transistor peut opérer est limitée par le temps de transit  $\tau_C$  nécessaire aux porteurs pour traverser le canal. C'est le temps que prendra la couche d'accumulation pour se vider de ses porteurs par le drain lorsque  $V_G$  sera basculée sur l'état « Off ». Pour des fréquences  $f > f_C = 1/\tau_C$ , le signal de sortie ( $I_D$ ) sera en décalage de phase avec le signal d'entrée ( $V_G$ ). La fréquence de coupure du gain en courant d'un transistor à effet de champ monté en source commune est donnée par la relation (16) [6] :

$$\frac{1}{\tau_c} = f_c \propto \frac{\mu}{L^2} \quad (16)$$

Pour un transistor fonctionnant en régime de mobilité dans le canal,  $f_c$ , la fréquence de coupure du gain petit signal en courant, est donc inversement proportionnelle à  $L^2$  et proportionnelle à  $\mu$ .  $\tau_c$  représente la constante RC du transistor. En supposant que  $|V_{Dl}|=10$  V,  $\mu=10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/Vs,  $f_c$  vaut 1 kHz pour  $L=100$  μm, et 100 kHz pour  $L=10$  μm. Ceci est l'évidence que l'électronique organique doit rivaliser sur le prix et non sur la performance (l'électronique inorganique des ordinateurs actuels fonctionne à plusieurs GHz). La figure II.C.14 présente les valeurs de  $\mu$  et de  $L$  pour l'obtention de certaines fréquences de coupures [15]. De plus, il faut noter que la valeur  $f_c$  représente une limite haute. En réalité, elle peut être limitée par les résistances d'accès et des capacités parasites. Des capacités parasites peuvent par exemple provenir du recouvrement entre les électrodes source et drain et celle de grille.

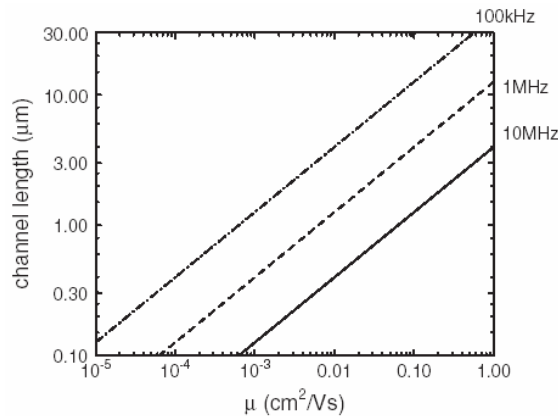


Fig. II.C.14 : L en fonction de  $\mu$  pour différentes fréquences de coupure [15]

La vitesse de basculement des circuits organiques peut être étudiée à l'aide d'oscillateurs en anneau. Cette structure logique est réalisée à partir d'un nombre impair d'inverseurs, réalisés à partir de 2 transistors. La sortie de chacun d'entre-eux est reliée à l'entrée du suivant. La structure va donc former un anneau ne présentant pas d'état stable, et le signal de sortie va osciller avec une fréquence  $f$  reliée à  $f_c$ , la fréquence de coupure d'un transistor individuel.  $f$  sera inférieure à  $f_c$  puisque que plusieurs transistors devront commuter.  $1/f$  divisé par le nombre total de transistor (2 fois le nombre d'inverseurs) représente le temps de propagation par inverseur et vaut  $\tau_c=1/f_c$  en l'absence de capacités parasites. L'oscillateur en anneau permet donc une mesure dynamique de la mobilité, qui, pratiquement, est une mesure révélatrice de la vitesse d'un circuit.

#### 4. Contact entre les électrodes source/drain et le canal

L'efficacité de l'injection de charges est très influente sur les performances du transistor organique, car c'est elle qui va définir la formation du canal. Ainsi, il est essentiel



de comprendre les mécanismes mis en jeu au niveau de ce contact, et les facteurs limitant l'injection de façon à pouvoir optimiser les performances du dispositif.

### a) Nature du contact source/drain avec un semi-conducteur organique

#### (1) Surfaces polymères

La rupture de la périodicité en 3 dimensions du réseau cristallin à la surface des semi-conducteurs (SC) inorganiques crée des états de surfaces. Ce type de défauts de surface ne se produit pas dans les polymères. Généralement, les polymères conjugués sont constitués d'unités chimiques, à l'intérieur desquelles les liaisons covalentes sont satisfaites : il n'y a pas de liaisons cassées ou pendantes. Dans un SCO, les états électroniques sont essentiellement localisés sur la molécule individuelle. La charge injectée dans un tel matériau devient plus localisée que dans un semi-conducteur à 3 dimensions comme le silicium. La tendance à localiser les états électroniques est donc très forte dans les polymères conjugués.

#### (2) Niveaux d'énergie mis en jeu

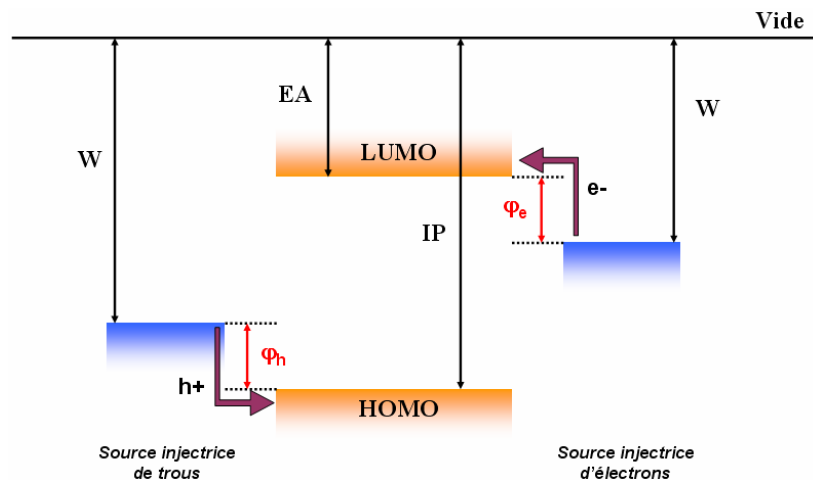


Fig. II.C.16 : Niveaux d'énergies d'électrodes sources et du SCO avant contact : hauteur de la barrière d'injection de trous ( $\phi_h$ ), d'électrons ( $\phi_e$ )

Il est intéressant de rappeler que les métaux et les polymères, en absence de contact, ont une énergie relative déterminée, pour les premiers, par le travail de sortie  $W$  (différence énergétique entre le niveau de Fermi et celui du vide) et pour les seconds, l'affinité électronique  $EA$  (différence d'énergie entre le bas de la LUMO et le niveau du vide) et le potentiel d'ionisation  $IP$  (différence d'énergie entre le haut de la HOMO et le niveau du vide) (Fig. II.C.16). Le modèle classique de Mott-Schottky décrit une barrière énergétique à l'injection de porteurs :  $\phi_h = |IP - W|$  pour les trous, et  $\phi_e = |EA - W|$  pour les électrons.

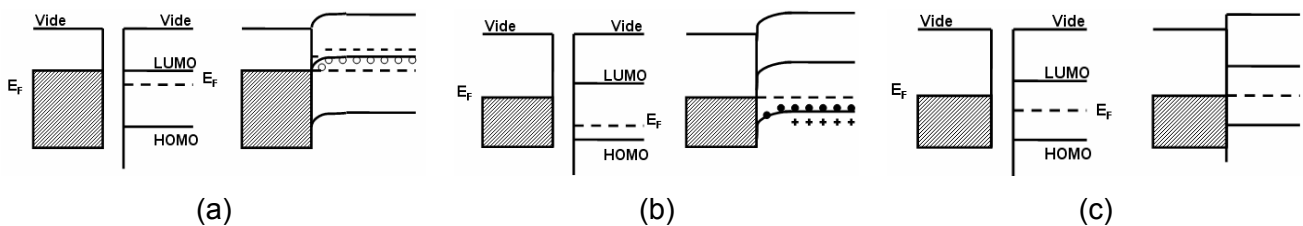
(3) Mise en contact

Avec le diagramme des niveaux d'énergie (Fig. II.C.16), 2 cas sont à considérer pour les électrons (2 cas correspondants pour les trous). Si, avant contact, la bande de conduction (LUMO) du SC est en dessous de l'énergie de Fermi ( $E_c < E_f$ ), des charges électroniques vont être transférée du métal vers le SC : une « liaison ionique » (transfert de charge électronique) se crée. Dans le cas des polymères conjugués non dopés, il n'y a pas d'états donneurs ou accepteurs présents. Ainsi, aucune zone de déplétion d'électrons ou de trous, près de l'interface, ne peut se former, contrairement aux interfaces métal/SC conventionnel, qui résulte en la formation d'une barrière de Schottky.

En fonction du SC, de son niveau et type de dopage et du travail de sortie du métal, l'interface sera de nature différente. Si, par exemple, on connecte électriquement un métal, avec un travail de sortie faible, et un SC, des électrons vont circuler du métal vers le SC pour établir l'équilibre. Celui-ci est obtenu lorsque les énergies de Fermi des deux matériaux sont alignées. Suite à cette circulation de charges, les matériaux ne sont plus neutres. La quantité de charges transférées entre le métal et le SC dépend de la différence initiale entre les énergies de Fermi des matériaux à l'interface. Si le SC est de type n (Fig. II.C.17(a)), la charge électronique provenant du métal va dans la bande de conduction (LUMO) du SC et, quand on applique un champ cette charge peut circuler librement à travers le SC. Le contact n'est pas rectifiant dans ce cas.

Si, au contraire, le SC est de type p, la charge positive sur le métal va repousser les trous dans le SC et donner lieu à une couche de déplétion (Fig. II.C.17(b)). Si on applique un champ, les charges dopantes dans la zone de déplétion vont agir comme une barrière et le contact est rectifiant.

Lorsque le SCO est intrinsèque, i.e. absolument pas dopé (un niveau de Fermi au milieu du gap), aucune couche de déplétion ne peut se former. La charge est ainsi transférée du métal vers la première monocouche du polymère seulement. Si la LUMO est loin de l'énergie de Fermi du métal, on peut avoir une situation où il y a aucun transfert de charge, i.e. le semi-conducteur se comporte comme un isolant (Fig. II.C.17(c)). Puisque aucune charge n'est injectée, les bandes restent plates, i.e. il n'y a pas de courbures de bandes contrairement aux SC inorganiques, où la couche de déplétion se traduit par une courbure de bande quadratique.

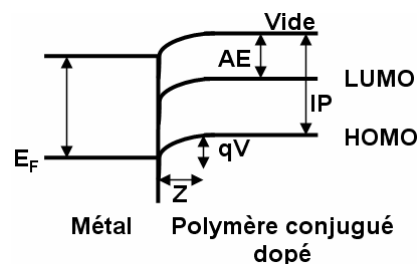


**Fig. II.C.17 : Structure de bande schématique de la barrière (avant et après contact) entre un métal avec un travail de sortie faible et un SC de type n (a), de type p (b), et d'un SCO conjugué non-dopé (c) (les cercles blancs et noirs représentent respectivement les accepteurs et les donneurs) [adaptée de 16]**

Ainsi, les pré-requis du transport de charge à travers l'interface sont fondamentalement différents pour les interfaces métal/polymère conjugué comparés aux interfaces métal/SC inorganique. Selon le dopage du polymère, une structure Métal/SCO/Métal peut être décrite comme des dispositifs Métal/Semi-conducteur/Métal (MSM) ou Métal/Isolant/Métal (MIM).

**(4) Contact métal/polymère conjugué dopé**

Les polymères conjugués dopés qui présentent une forte concentration de porteurs (trous) peuvent être décrits comme des SCs de type p. Le système électrode métal/polymère dopé est comparable, dans une première approximation, à une jonction de Schottky entre un métal et un SC classique. Dans un tel dispositif à l'équilibre, lorsque le SC est en contact avec un métal, les porteurs de charges (ici les trous) diffusent. Un échange de trous se fait au détriment du SC. A chaque fois qu'un trou de la bande de valence du SC passe dans le métal, il en résulte une charge négative à l'interface. Le potentiel du SC diminue donc au voisinage du contact, tandis que le métal se chargera positivement. En réalité, du côté métal, le surplus de trous se concentre sur une zone infiniment mince (0,5 Angströms) car la densité d'états est de l'ordre de  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$ . La charge négative correspondante présente une certaine distribution dans la couche semi-conductrice. A une grande distance de l'interface, le SC n'est pas altéré par ce qui se passe au niveau du contact. Cela se traduit, sur une zone finie, par une courbure de bandes en partant du niveau HOMO pour atteindre le niveau de Fermi du métal. Dans tout ce domaine, il y aura un appauvrissement en trous entraînant la création d'une zone de déplétion d'une largeur  $Z$  variant avec le niveau de dopage (Fig. II.C.18) et d'un champ électrique interne. Le processus de migration des trous se poursuit jusqu'à ce que le potentiel de diffusion soit équilibré par le potentiel de contact. Plus le polymère sera dopé, plus ce dernier présentera une jonction abrupte au contact du métal et une zone de déplétion étroite. Inversement, si le polymère est très faiblement dopé, la déplétion se fera sur une grande distance et la courbure peut devenir presque imperceptible.



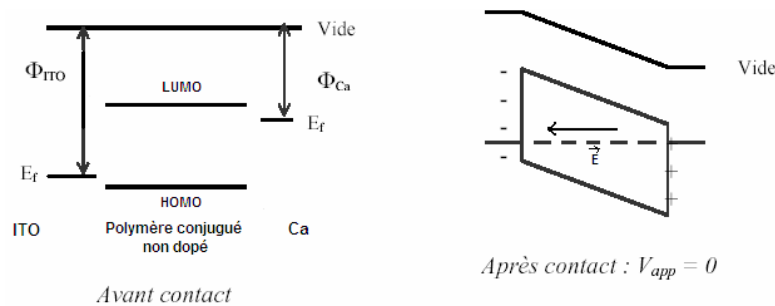
**Fig. II.C.18 : Diagramme de bandes du contact métal/polymère conjugué dopé**

**(5) Contact métal/polymère conjugué non-dopé**

(a) Structure de bande

Un polymère conjugué non dopé avec une faible concentration de défauts intrinsèques entre 2 électrodes métalliques peut être décrit comme une structure MIM. On se retrouve alors dans la situation extrême du cas faiblement dopé ci-dessus. Pour le silicium, la zone de charge d'espace (ZCE) créée varie entre de quelques dizaines de nanomètres jusqu'à quelques microns pour un dopage de  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  à  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . En organique, celle-ci dépasse souvent l'épaisseur de la couche, en raison du manque de charges au sein du polymère non dopé. La ZCE et le champ électrique en résultant, à l'origine de la courbure des bandes d'énergie dans un polymère dopé, ne peuvent pas se produire. On les considère comme des isolants, la notion de courbure de bandes ne s'applique plus et ce sont dès lors les conditions de bandes rigides qui sont postulées.

Lors de la mise en contact, il se crée un potentiel de diffusion dû à la différence des travaux de sortie des 2 métaux (exemple fréquent pour les OLEDs :  $\Phi_{\text{ITO}} = 4,8 \text{ eV}$  et  $\Phi_{\text{Ca}} = 2,8 \text{ eV}$ ) qui entraîne une migration des électrons du métal avec le plus faible travail de sortie vers le métal avec le travail de sortie le plus élevé (Fig. II.C.19).



**Fig. II.C.19 : Diagramme de bande d'une structure Métal/Polymère conjugué non dopé/Métal avant et après contact**

Par ce mouvement de diffusion des électrons, la région de surface du métal avec le travail de sortie le plus élevé se charge négativement et celle du second positivement. Il se crée alors simultanément un champ électrique (de contact) dans le polymère s'opposant au transfert d'électrons par diffusion. La migration des électrons se produit jusqu'à ce que le potentiel de diffusion soit contrebalancé par le potentiel dérivant du champ électrique de contact : ce qui revient à dire que les niveaux de Fermi s'égalisent. Le potentiel de contact, résultant de la différence des travaux de sortie, est responsable d'un seuil de potentiel qu'il faut appliquer pour le passage du courant à travers la structure.

Le cas présenté sur la figure II.C.19 correspond au cas où la polarisation appliquée est nulle. Le métal à gauche du polymère présente un travail de sortie important de manière à le considérer comme un injecteur de trous. Il faut néanmoins noter que, dans une telle structure, il n'y a en principe aucune restriction au niveau des 2 travaux de sortie des métaux pour assurer le passage du courant dans le dispositif. Par exemple, si le contact injecteur d'électrons est remplacé par un métal avec un travail de sortie important, aucun électron ne

sera injecté dans le polymère et le dispositif devient conducteur de trous uniquement. La caractéristique I-V est déterminée par les porteurs majoritaires, dans ce cas les trous.

### b) Mécanismes d'injection des porteurs de charge

Divers mécanismes entrent en jeu lors de l'injection de charges au sein d'un SCO suivant la hauteur de la barrière à l'interface, la température, le champ électrique, ...

#### (1) Emission thermoïonique

Dans une barrière de Schottky idéale, la largeur de la barrière est contrôlée par la largeur de la zone de déplétion, i.e. la concentration de dopants. Le facteur limitant dans ce cas est la hauteur de barrière. En considérant une distribution de Maxwell de la vitesse des électrons, certains, appelés électrons chauds, possèdent une énergie suffisante pour surmonter la barrière et contribuer au courant. L'énergie cinétique des porteurs de charge augmente avec la température de telle sorte que la probabilité pour un porteur de franchir la barrière de potentiel augmente aussi avec la température. Le courant croît dans ce cas exponentiellement avec la température. Le courant induit thermiquement par une électrode métallique peut être exprimé par l'équation de Richardson [6] :

$$j_{th} = AT^2 \exp\left(-\frac{e\phi - \sqrt{eF/4\pi\epsilon}}{k_B T}\right) \quad (17)$$

avec  $\phi$ , la barrière de potentiel,  $e$ , la charge du porteur,  $A$ , la constante de Richardson, constante du matériau,  $F$  le champ électrique. Ce phénomène d'émission thermoïonique est le mécanisme dominant l'injection de charge pour une barrière de Schottky idéale. Il est intéressant de noter que la densité de courant décroît très rapidement lors que la hauteur de barrière augmente. Par exemple, pour le silicium, à température ambiante, une augmentation de 0,1eV réduit  $J_{th}$  d'un facteur 50.

#### (2) Injection par effet tunnel

A basse température mais en présence d'un champ électrique élevé, les porteurs peuvent franchir des barrières de potentiel. La hauteur de barrière est égale à l'énergie qu'il faut fournir aux électrons (trous) pour qu'ils soient extraits du métal et parviennent au niveau LUMO (HOMO) du semi-conducteur. Toutefois, cette vision classique est insuffisante, et d'un point de vue quantique, un électron peut avoir une énergie totale inférieure à son énergie potentielle dans certaines régions de l'espace. Cela se traduit par une certaine probabilité de présence dans des régions classiquement interdites. En l'absence de champ, la barrière que doivent franchir les électrons est de largeur infinie, et, selon la théorie quantique, la probabilité de leur présence de l'autre côté est nulle (fig. II.C.20(a)).

Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée, la barrière vue par les électrons se déforme et devient triangulaire. La vision quantique autorise alors le franchissement de cette barrière, ce qui provoque l'arrachement des électrons au métal sans apport d'énergie. La probabilité de présence des électrons de l'autre côté de la barrière conduit à un courant qui est une fonction croissante du champ électrique. De fait, plus le potentiel appliqué est élevé, plus le triangle à traverser est étroit et plus l'injection sera facilitée (Fig. II.C.20(b)).

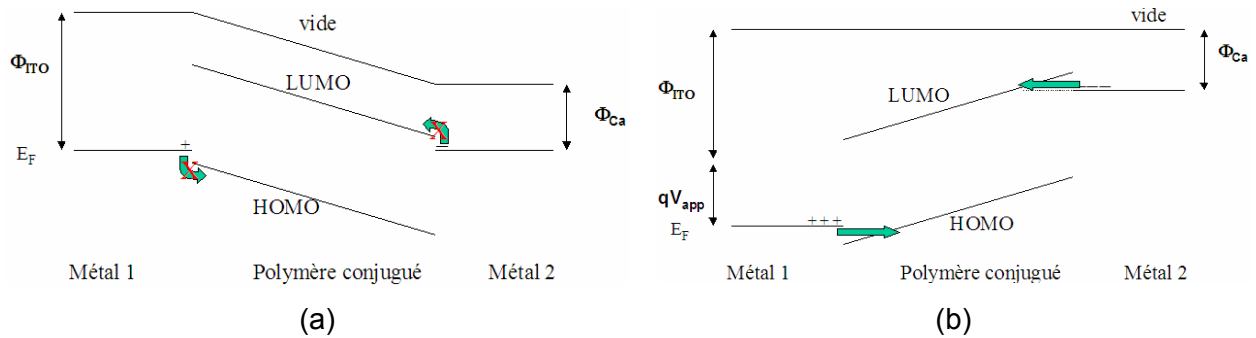


Fig. II.C.20 : Diagramme de bande en l'absence de champ électrique (a), Barrière triangulaire avec champ électrique (b)

Ce mécanisme, appelé effet tunnel, dépend fortement de la hauteur et de la largeur de la barrière de potentiel. Le champ électrique ne réduit pas la hauteur mais sa largeur et permet l'effet tunnel à travers cette barrière au delà d'un certain champ critique (Fig. II.C.20). Le courant suit la théorie de l'effet tunnel, qui suit le modèle de Fowler-Nordheim [6] :

$$I \propto F^2 \exp\left(-\frac{\kappa}{F}\right) \quad (18)$$

où  $I$  est le courant,  $F$  le champ électrique, et  $\kappa$  un paramètre qui dépend de la hauteur de barrière,  $\phi$ , et de la masse effective du porteur de charge. Il est clair que, à partir de cette relation, les travaux de sortie des matériaux du dispositif, qui déterminent la hauteur de barrière  $\phi$ , jouent un rôle important dans les caractéristiques du dispositif, et plus particulièrement, dans l'efficacité de l'injection. En raison de la décroissance exponentielle du courant avec cette hauteur de barrière, l'efficacité de l'injection dépend de façon critique du choix des électrodes. Il faut néanmoins noter que le modèle de bandes rigides et l'effet tunnel discutés précédemment sont une idéalisation du dispositif réel. Il est peu probable que la barrière soit parfaitement triangulaire (Fig. II.C.20(b)).

### (3) Bilan des mécanismes d'injection

L'émission thermoïonique et l'effet tunnel participent tous les deux à l'injection des charges au sein du SCO selon deux paramètres déterminants, la température et la tension appliquée. Une température élevée favorise l'émission thermoïonique. Une différence de potentiel élevée réduit la distance à traverser par effet tunnel. L'étude d'interfaces métal/polymère conjugué montre généralement une faible dépendance du courant avec la

température et la caractéristique I-V est contrôlée par le champ électrique. Ceci montre que le mécanisme d'injection majoritaire est l'effet tunnel. Les valeurs de courant obtenues en utilisant l'équation de Fowler-Nordheim sont largement supérieures (plusieurs ordres de grandeur) à celles mesurées réellement dans le système. Pour le justifier, il faut dès lors tenir compte des mécanismes de transport de charges (§II.C.4.c).

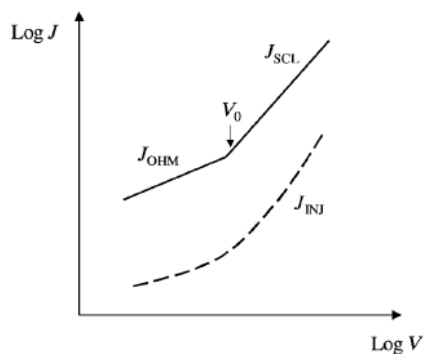
### c) Caractère ohmique du contact

#### (1) Qu'est-ce qu'un contact ohmique ?

Un contact est qualifié d'ohmique lorsque sa résistance est suffisamment faible pour que le courant circulant dans un dispositif électronique soit déterminé par les propriétés du matériau massif (bulk), et non par les propriétés du contact. Un contact ohmique est nécessaire pour que les caractéristiques électriques du transistor ne soient pas affectées par les contacts. Dans le cas contraire, on parle de contact rectifiant. Si l'on considère un contact métallique injectant des électrons dans un SCO, supposé exempt de pièges, la figure II.C.21 représente la densité de courant  $J$  en fonction de la tension [17].

A de basses tensions, le courant est déterminé par le mouvement d'électrons libres présents dans le SCO, et la densité de courant est donnée par la loi d'Ohm (19), où  $e$  est la charge élémentaire de l'électron,  $N_0$  le nombre d'électrons libres par unité de volume,  $\mu$  leur mobilité,  $V$  la tension appliquée, et  $L$  la longueur de l'échantillon.

Lorsque la tension augmente, le nombre d'électrons injectés devient prépondérant devant celui des électrons déjà présents initialement dans le SCO. Cela se produit lorsque le nombre d'électrons devient égal à  $C.V$ ,  $C$  étant la capacité du dispositif. On entre alors dans le régime limité par la charge d'espace (Space Charge Limited, SCL), pour lequel la densité de courant est donnée par la loi de Mott-Gurney (20), où  $\epsilon\epsilon_0$  est la constante diélectrique du SCO. La tension de seuil  $V_0$  (21) au-delà de laquelle le courant devient limité par la charge d'espace peut être déduite en égalisant les équations (19) et (20).



$$J_{OHM} = eN_0\mu \frac{V}{L} \quad (19)$$

$$J_{SCL} = \frac{9}{8} \epsilon\epsilon_0 \mu \frac{V^2}{L^3} \quad (20)$$

$$V_0 = \frac{8}{9} eN_0 \frac{L^2}{\epsilon\epsilon_0} \quad (21)$$

**Fig. II.C.21 : Représentation de la densité de courant limitée par le bulk (trait plein), limitée par l'injection (pointillés) en fonction de la tension [17]**

Cette description suppose que les contacts qui injectent les électrons n'imposent aucune limitation sur le courant circulant dans le SCO. Ainsi, la ligne pleine sur la figure II.C.21 représente la densité de courant limitée par le matériau massif (bulk-limited current),  $J_{BULK}$ , qui est soit ohmique soit limité par la charge d'espace.

Néanmoins, les contacts limitent presque toujours la densité de courant, représentée en pointillés sur la figure II.C.21. La densité de courant  $J_{INJ}$ , limitée par l'injection (injection-limited), est plus faible que  $J_{BULK}$ . Une figure de mérite de la performance des contacts est l'efficacité de l'injection donnée par la relation (22) :

$$\eta = \frac{J_{INJ}}{J_{BULK}} \quad (22)$$

Cette grandeur mesure le caractère ohmique du contact. Par définition, un contact ohmique est un contact qui satisfait la demande pour la circulation d'une densité de courant  $J_{BULK}$  dans la structure ( $\eta=1$ ). Je rappelle que jusqu'ici nous avons fait l'hypothèse d'un SCO exempt de pièges. En réalité, l'existence de ces pièges dans les SCOs rend l'évaluation de l'efficacité de l'injection plus difficile. Nous avons également vu que la mobilité dans les SCOs est dépendante du champ électrique. Ainsi, par exemple, l'expression  $J_{SCL}$  (équation (20)) est, en réalité, beaucoup plus complexe.

### (2) Facteurs influents sur l'efficacité de l'injection

#### (a) Hauteur de barrière

De manière générale, l'efficacité de l'injection augmente lorsque la hauteur de barrière à l'interface diminue, et le contact devient ohmique pour de faibles hauteurs de barrière. Ainsi, minimiser la barrière d'énergie à l'interface contribue à obtenir un contact ohmique. Néanmoins, pour les contacts mettant en jeu des SCOs, les barrières d'énergie montrent régulièrement la présence d'un dipôle d'interface non négligeable et le modèle de Mott-Schottky n'est plus valide [18][20] (§II.C.4.e).

#### (b) Mobilité

D'après certains articles sur les OLEDs, il est sous-entendu que l'injection de charge est problématique en raison de la très faible mobilité des SCOs. Une étude expérimentale, réalisée par Shen et al. [19], vise à montrer l'impact de la mobilité sur l'efficacité de l'injection (électrodes en ITO). En changeant les proportions d'un mélange binaire d'oligomères TPD et PC (N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-[1,1'-bisphenyl]-4,4'-diamine dispersée dans le polycarbonate), ils obtiennent des mobilités entre  $10^{-6}$  et  $10^{-3}$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$ . De fait, l'augmentation de la fraction de PC revient à changer la distance entre site dans la conduction par saut. Ainsi, ils démontrent que  $J_{SCL}$  est proportionnelle à la mobilité comme attendu d'après la



relation (20), il en est de même pour  $J_{INJ}$ . Il en résulte une efficacité de l'injection  $\eta$  indépendante de la mobilité [19] (Fig. II.C.22(a)). Ces résultats prouvent que d'augmenter la mobilité n'améliore pas le caractère ohmique du contact.

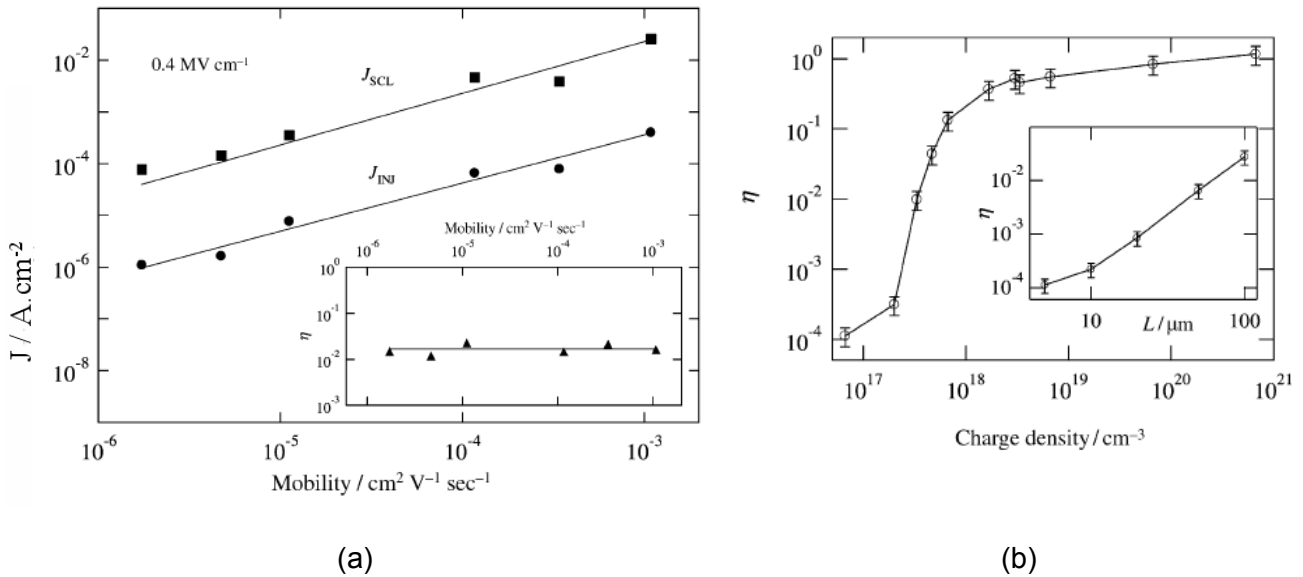


Fig. II.C.22 : dépendance de  $J_{SCL}$  et  $J_{INJ}$  avec la mobilité pour différentes proportions d'un mélange binaire PC:TPD ( $F=0,4$  MV/cm) [4] (a), Evolution de l'efficacité de l'injection  $\eta$  en fonction du dopage pour un contact Cr/PC:TMTPD ( $L=5\mu m$ ,  $F=10^5$  V/cm) (b) [22] (insert : évolution de  $\eta$  avec  $L$  (dopage p, densité de trous de  $6,7 \cdot 10^{16} cm^{-3}$  [23])

### (c) Dopage

Des travaux récents montrent que la présence d'une densité de charges élevées près de l'interface améliore l'injection [21]. L'évidence vient des études sur les diodes organiques électroluminescentes (OLEDs), où l'on introduit une couche organique dopée entre le métal et le SCO non dopé pour améliorer les performances. Pour un SCO dopé p, Shen et al. [22] ont montré que l'efficacité de l'injection augmente considérablement avec le dopage et le contact devient ohmique à partir d'une certaine densité (Fig. II.C.22(b)). La valeur de cette densité, correspondant au dopage, pour réaliser un contact ohmique dépend de la valeur de la barrière d'énergie au contact et du champ électrique appliqué, notamment. Ainsi, doper un SCO contribue à former un contact ohmique.

### (d) Géométrie du dispositif

La géométrie affecte également les propriétés du contact, comme on peut le constater sur l'insert de la figure II.C.22(b) [23]. De fait, l'efficacité de l'injection augmente avec la distance  $L$  entre les 2 électrodes [23]. Ainsi, augmenter la distance entre les 2 électrodes aide à la formation d'un contact ohmique. Cela signifie que les contacts sont des paramètres propres à un dispositif, et que leurs performances ne sont pas seulement déterminées par la physique (niveaux d'énergies, dopage, ...). La dépendance avec  $L$

s'explique en modélisant le dispositif par 2 résistances en série : la résistance de contact ( $R_C$ ) et la résistance du matériau massif (bulk) ( $R_B$ ). L'efficacité de l'injection s'écrit alors :

$$\eta = \frac{R_B}{(R_C + R_B)} \quad (23)$$

Lorsque  $L$  augmente,  $R_B$  augmente proportionnellement. Lorsque  $R_B \gg R_C$ , le contact est moins limitant ( $\eta \sim 1$ ). Ainsi, bien que  $\eta$  ne représente pas une propriété absolue du contact,  $\eta$  quantifie la contribution du contact dans un dispositif donné, i.e. son caractère ohmique.

### d) Optimisation de l'injection de charges

#### (1) Choix des électrodes

Dans le transistor organique, les porteurs de charges formant le canal de conduction sont injectés depuis les contacts. Les contacts S&D doivent donc idéalement se comporter comme des contacts ohmiques pour le type de porteurs majoritaires dans le SCO. Le choix d'électrodes possédant des travaux de sortie adaptés aux positions des bandes HOMO et LUMO du SCO est donc crucial. Il est conditionné par les valeurs du potentiel d'ionisation IP et de l'électroaffinité AE, comparativement au travail de sortie de l'électrode W. En effet, il est important de minimiser la barrière énergétique  $\phi$  permettant l'injection. La grande majorité des semi-conducteurs de type p présentent des potentiels d'ionisation entre 4,4 et 5,4 eV. L'or, avec un travail de sortie d'environ 5 eV, est l'électrode la plus fréquemment utilisée [24]. La figure II.C.23 donne les travaux de sorties de différents métaux et du PEDOT/PSS.

I	Al	Ag	Ca	Cr	Mg	Au	Pt	Ti	PEDOT/PSS
W (eV)	4,2	4,5	2,9	4,4	3,7	5	5,3	4,1	5,2

**Fig. II.C.23 : Travaux de sortie des principaux matériaux utilisés dans les OTFTs [25][26]**

Par conséquent, pour les dispositifs à canal p, il est préférable de choisir un matériau avec un travail de sortie élevé, afin d'améliorer l'efficacité de l'injection.

Une des raisons pour lesquelles le développement des OTFTs de type n est en retrait par rapport à celui des OTFTs de type p provient de la difficulté à créer un contact ohmique avec le niveau LUMO. En particulier, les métaux avec de faibles travaux de sortie, comme le magnésium ou le calcium, présentent des barrières faibles pour l'injection des électrons mais ont l'inconvénient majeur de s'oxyder facilement et de former des complexes avec le SCO.

#### (2) Traitement de surface et modification de la structure électronique

Le greffage de petites molécules ou d'oligomères à la surface de l'électrode injectrice permet d'améliorer l'injection de trous et de diminuer la tension nécessaire au fonctionnement. Il a été suggéré que le dipôle introduit par la fonction chimique assurant le

greffage crée un champ supplémentaire à l'interface favorisant l'injection par effet tunnel. Un autre exemple est le greffage de monocouches auto-assemblées (SAM) d'alcanethiols sur des électrodes métalliques pour modifier leur travail de sortie [27]. De Boer et al. ont montré que cette SAM crée un dipôle supplémentaire à l'interface métal/SAM. Ainsi, ils ont augmenté le travail de sortie d'une électrode d'Ag ( $W_{Ag}=4,4$  eV) à 5,5 eV ( $\Delta W=1,1$  eV) avec un 1H,1H,2H,2H-perfluoro-alcanethiols, ou diminuer celui-ci à 3,8 eV ( $\Delta W=0,6$  eV) avec un hexadecanethiol. Pour l'or, la SAM 1H,1H,2H,2H-perfluoro-decanethiol augmente  $W_{Au}=4,9$  eV de 0,6 eV, contrairement à un hexanethiol qui la réduit de 0,8 eV. Suivant l'orientation de son dipôle, le greffage d'une SAM peut donc améliorer l'efficacité de l'injection en modulant le travail de sortie d'une électrode fonctionnalisée de manière à le faire correspondre avec les niveaux du SCO (HOMO ou LUMO).

Des substituants peuvent être ajoutés sur le squelette aromatique du polymère et peuvent modifier, en fonction de leur nature, la position des bandes HOMO et LUMO, ainsi que la largeur de la bande interdite. Ces modifications chimiques permettent donc d'accroître l'efficacité de l'injection en faisant mieux correspondre les niveaux HOMO-LUMO du SCO avec le travail de sortie de l'électrode.

### e) Etats et dipôle d'interface

Des réactions chimiques, une inter-diffusion ou un couplage des 2, conduisant à ce qui est convenu d'appeler une interface réactive, peuvent se produire entre 2 matériaux. Les réactions chimiques jouent un rôle important dans l'alignement des niveaux d'énergie à l'interface. La réaction entre un métal et un film organique peut générer un complexe d'interface caractérisé par des états dans le gap qui peuvent éventuellement contrôler l'injection de charges entre les 2 solides. Ils peuvent introduire une barrière et un dipôle d'interface. Une structure ITO/PPV/Ca (Fig. II.C.24(a), [16]) permet d'illustrer ces interfaces réactives. Le Ca dope la région près de l'interface de la couche de PPV (présence d'ions  $Ca^{2+}$ ), créant une fine région de polymère conducteur, avec des bandes bipolaroniques remplies, entre le bulk du film de PPV et le calcium (Fig. II.C.24(b)). La figure II.C.24(c) illustre le cas où une couche d'oxyde se forme à l'interface. Dans ces 2 derniers cas, cette couche intermédiaire est de l'ordre de 2-3 nm (distance de l'effet tunnel) et affecte les caractéristiques de l'injection de charges.

De ce fait, les méthodes et l'ordre des dépôts peuvent avoir un impact significatif sur la morphologie et les caractéristiques électriques de l'interface : interfaces abruptes ou interpénétrées, ou même encore des interfaces constituées d'un complexe organométallique selon la nature des métaux, la technique et l'ordre de dépôt [18].

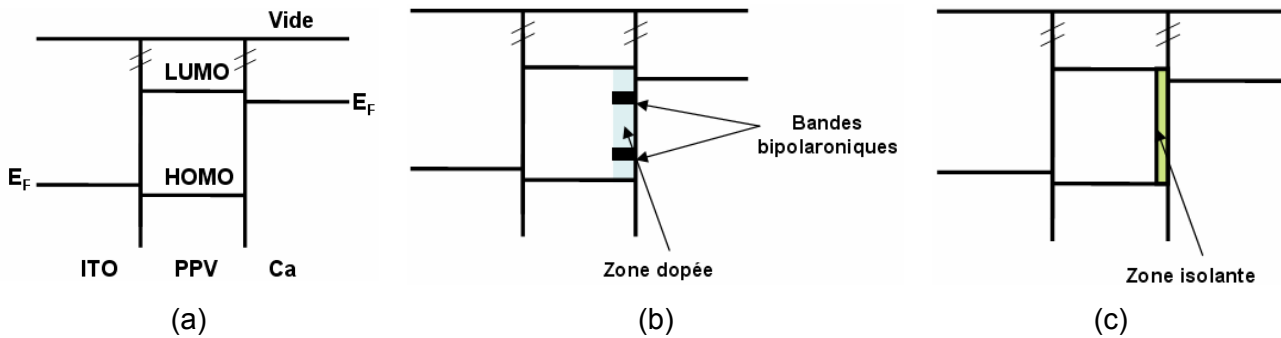


Fig. II.C.24 : Représentation des niveaux d'énergie au niveau des interfaces réactives ITO/Ca/PPV : pas de réaction (a), formation d'une zone dopée(b), isolante (c) [adaptée de 16]

### 5. Bilan

La figure II.C.25 résume les principales similitudes et différences entre les polymères conjugués et les semi-conducteurs inorganiques dans les transistors à effet de champ.

	Polymères conjugués	Semi-conducteurs inorganiques
<b>Etat de la matière</b>	Désordonné	Cristallin
<b>Elément constitutif</b>	Macromolécule	Atome
<b>Type de liaisons</b>	Van der Waals	Covalente / ioniques
<b>Porteurs de charge</b>	Polarons	Electrons, trous
<b>Etats d'énergie</b>	Localisés au niveau de la molécule	Délocalisés
<b>Représentation en énergie/Mécanisme de transport</b>	Orbitales moléculaires « Hopping » activé thermiquement	Bandes Limité par la température (interactions avec les phonons)
<b>Mobilité</b>	< 1 cm <sup>2</sup> /Vs	> 1000 cm <sup>2</sup> /Vs
<b>Contacts</b>	Ohmique pour les trous (les électrons) pour les SCO de type p (type n)	Diodes Schottky tête-bêche Contact sur SC dégénérés (effet tunnel)
<b>Régime de fonctionnement</b>	Accumulation (Déplétion) Pas d'inversion	Inversion (Accumulation/Déplétion)

Fig. II.C.25 : Principales similitudes et différences entre les polymères conjugués et les semi-conducteurs inorganiques dans les transistors à effet de champ

**BIBLIOGRAPHIE II.C**

- [1] C.R. Newman, C.D. Frisbie, D.A. Da Silva Filho, J.-L. Brédas, P.C. Ewbank, K.R. Mann, *Chem. Mater.*, 2004, 16, 4436-4451.
- [2] L. Torsi, N. Cioffi, C. Di Franco, L. Sabbatini, P. G. Zambonin, T. Blevè-Zacheo, *Solid State Elec.* 45, 1479 (2001)
- [3] A. Goetzberger and E.H. Nicollian, *Appl. Phys. Lett.*, 9 (1966) 12.
- [4] A.R. Brown, C.P. Jarrett, D.M. de Leeuw, *M. Matters, Synthetic Metals* 88(1997), 37
- [5] C. Tanase, E.J. Meijer, P.W.M. Blom, D.M. de Leeuw, *Organic Electronics*, 4(2003), 33-37
- [6] S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley, New York, 1981.
- [7] M.C.J.M. Vissenberg, *M. Matters, Phys. Rev. B* 57 (1998)
- [8] M. SHUR, M. Hack, J.G. Shaw, *Journal of Applied Physics* 66 (1989) 3371.
- [9] C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, *Adv. Mat.*, 2002, 14, 2.
- [10] G. Horowitz, M.E. Hajlaoui, R. Hajlaoui, *J. App. Phys.*, 2000, 87, 9.
- [11] G. Horowitz, *Organic Field-Effect Transistor, Adv. Mat.*, 1998, 10, 5.
- [12] G. Horowitz, R. Hajlaoui, H. Bouchriha, R. Bourguiga, M. Hajlaoui, *Adv. Mater.*, 10, 12, 923 (1998)
- [13] E.J. Meijer, C. Tanase, P.W. Blom, E. van Veenendaal, B.H. Huisman, D.M. de Leeuw, T.M. Klapwijk, *Appl. Phys. Lett.*, 80, 20, 3838 (2002)
- [14] G. Horowitz, R. Hajlaoui, F. Kouki, *Eur. Phys. 1998, J. AP* 1, 361- 367.
- [15] S. Scheinert, G. Paasch, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 201, 6, 1263 (2004)
- [16] *Conjugated polymer surfaces and interfaces*, W.R. Salaneck, S. Stafström and J.-L. Brédas, Cambridge University Press
- [17] Y. Shen, A.R. Hosseini, M.H. Wong, G.G. Malliaras, *ChemPhysChem.*, 5, 16 (2004)
- [18] A. Kahn, *Physique Autour des Semiconducteurs Organiques (PASCO)*, Aussois (2005)
- [19] Y. Shen, M.W. Klein, D.B. Jacobs, J.C. Scott, G.G. Malliaras, *Phys. Rev. Lett.*, 86, 3867 (2001)

- [20] I.G. Hill, A. Rajagopal, A. Kahn, Appl. Phys. Lett., 73, 662 (1998)
- [21] C. Ganzorig, M. Fujuhira, Appl. Phys. Lett., 77, 4211 (2000)
- [22] Y. Shen, K. Diest, M.H. Wong, B.R. Hsieh, D.H. Dunlap, G.G. Malliaras, Phys. Rev. B, 68, 81204(R) (2003)
- [23] A. Hosseini, M.H. Wong, Y. Shen, B.R. Hsieh, G.G. Malliaras, résultats non publiés
- [24] A.R. Brown, C.P. Jarrett, D.M. de Leeuw, M. Matters, Synth. Met., 88 (1997) 37-55
- [25] [www.goodfellow.com](http://www.goodfellow.com)
- [26] <http://www.baytron.com>
- [27] B. de Boer et al., International Conference on Organic Electronics ICOE, 2005

## D. Etat de l'art du transistor organique imprimé

Le pentacène est, à l'heure actuelle, un des matériaux les plus utilisés de par sa mobilité élevée ( $>1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , [1]), atteignant la valeur record  $5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [2]. L'inconvénient majeur du pentacène, comme de nombreux autres oligomères et petites molécules, réside dans sa mise en œuvre. Il doit être déposé par évaporation thermique et n'est pas imprimable sous sa forme brute. De fait, une condition nécessaire à l'impression par jet est la solubilité du matériau. Nous allons donc focaliser l'état de l'art sur les SCO solubles, souvent déposés en spin-coating, et potentiellement imprimables. Pour les OTFTs, nous présenterons les performances de dispositifs réalisés, au moins partiellement, par impression.

### 1. Semi-conducteurs organiques solubles

Les SCO solubles, et donc potentiellement imprimables, se classent en plusieurs catégories : les polymères conjugués, les oligomères (ou petites molécules conjuguées), et les composés inorganiques et hybrides (organique/inorganique).

#### (1) Polymères conjugués

La figure II.D.1 résume la mobilité maximale obtenue pour des polymères conjugués utilisés dans les OTFTs. Les plus courants sont des dérivés du polythiophène.

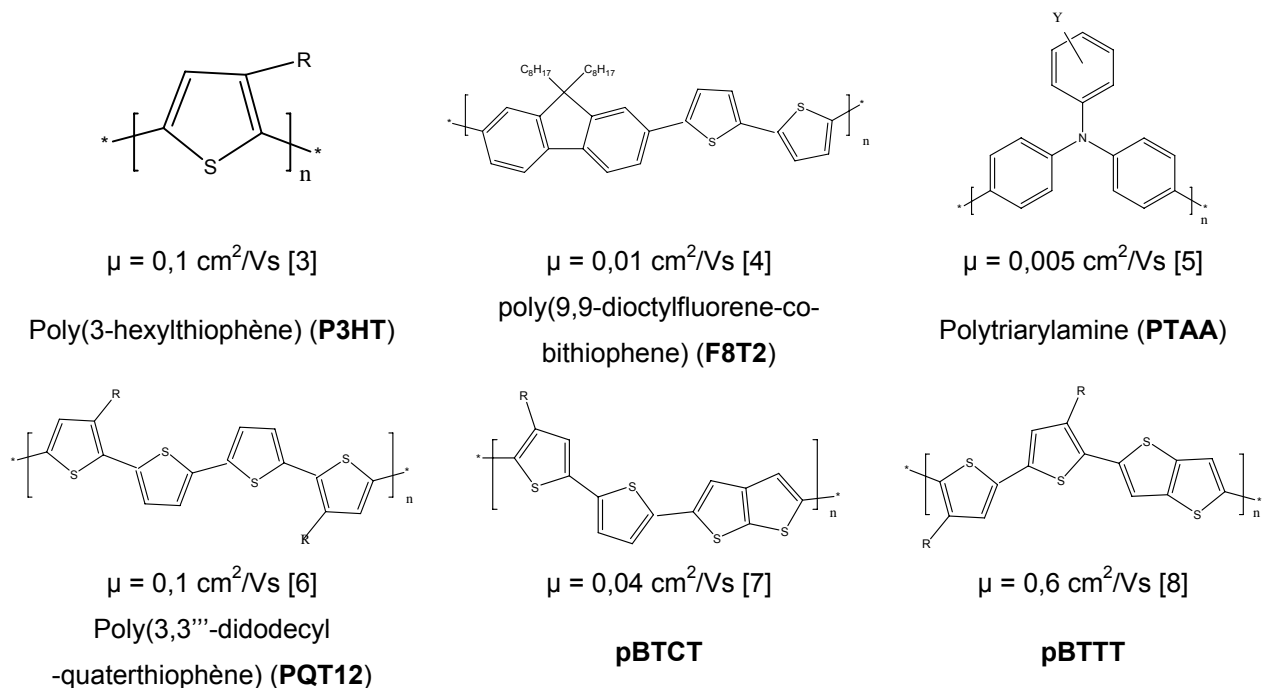
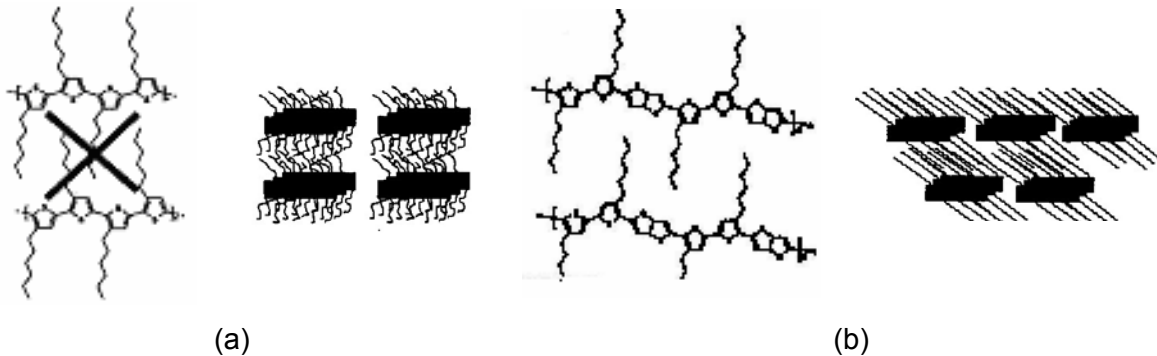


Fig. II.D.1 : Structure chimique et mobilité maximale obtenue dans les OTFTs pour divers polymères conjugués

Des mobilités jusqu'à  $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  sont présentées par divers groupes pour le P3HT [3][9-11]. Cette valeur de mobilité est seulement reportée pour les matériaux présentant une très grande régiorégularité (cf. §II.A.3). Le F8T2 présente une mobilité maximale de  $0,02 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [12][13]. L'état de l'art sur les PTAAAs montre une mobilité de  $5.10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [5]. Ces matériaux diffèrent sensiblement des polythiophènes par le fait qu'ils présentent leurs meilleures performances à l'état amorphe et ne requierent aucun recuit ou procédé d'alignement pour délivrer leurs propriétés électriques : ce qui en fait des matériaux particulièrement appropriés pour les OFETs imprimés.

La meilleure mobilité est obtenue avec le pBTTT. Ceci s'explique par l'orientation des chaînes alkyles et leur espacement (Fig. II.D.2). Le P3HT possède des chaînes alkyles désordonnées et qui ne s'interdigitent pas, ce qui conduit à une structure smectique en 2D. Les chaînes alkyles du pBTTT s'interdigitent et forment une structure 3D [8].



**Fig. II.D.2 : Comparaison de l'empilement pour le P3HT (a) et le pBTTT (b)**

La majeure partie des polymères conjugués est considérée comme des transporteurs de trous (type p). Néanmoins, pour la réalisation de circuits logiques complémentaires, il est essentiel de disposer de transistors à canal n pour réduire la consommation électrique. Un polymère intéressant est le pBBL, poly(benzobisimidazobenzo-phenanthroline) [14], avec une mobilité pour les électrons de  $0,03-0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . De fait, son affinité électronique EA élevée,  $4-4,4 \text{ eV}$ , permet l'injection d'électrons dans sa LUMO.

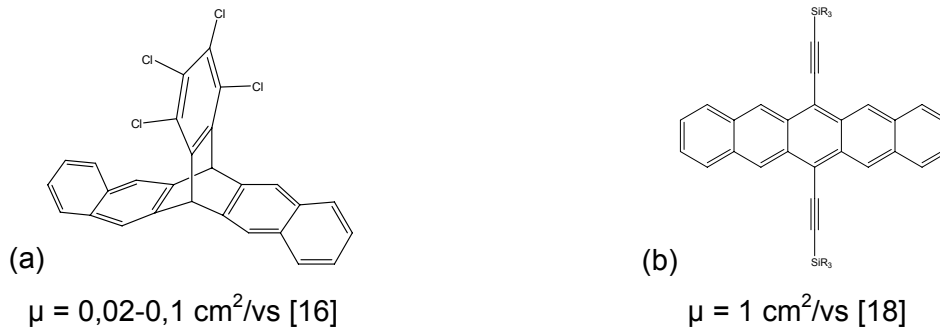
D'autre part, Chua et al. [15] ont montré que le transport unipolaire dans les polymères conjugués, assimilés initialement de type p comme le F8T2 ou le P3HT, n'est qu'un artefact du transistor et que ces matériaux sont ambipolaires en terme de transport de charge. Le caractère unipolaire ou ambipolaire du transport provient de l'interface avec l'isolant. De fait, les groupements polaires hydroxyles présents à l'interface, comme c'est le cas sur  $\text{SiO}_2$ , piègent les électrons et inhibent leur transport dans le canal. Ainsi, ils démontrent que ces polymères peuvent être conducteur d'électrons à condition de les déposer sur certains diélectriques (Benzocyclobutène (BCB), polyéthylène (PE), ...).



**b) Oligomères et petites molécules**

Une alternative intéressante aux polymères est l'utilisation des petites molécules ou des oligomères, rendues solubles par greffage de groupements alkyles solubilisants. Ceci réduit néanmoins souvent leurs performances comparées à celles obtenues par évaporation.

Le pentacène peut être dispensé à partir de 2 précurseurs solubles. Après déposition et recuit à 160°C sous atmosphère inerte, le premier précurseur (Fig. II.D.3(a)) est converti en pentacène avec une mobilité maximale autour de 0,1 cm<sup>2</sup>/Vs. Des résultats sur des transistors fabriqués ont été reportés par les groupes de recherche du Max Planck Institute à Mainz [16] et d'IBM [17]. Le second précurseur (Fig. II.D.3(b)) donne une mobilité de 1 cm<sup>2</sup>/Vs [18]. La différence de mobilité s'explique par une différence d'empilement en fonction du précurseur.



**Fig. II.D.3 : Structure chimique de deux précurseurs solubles du pentacène utilisés dans les OTFTs**

Une autre classe de molécules substituées est celle des hexabenzacoronènes. Elles ont un comportement de cristal liquide discotique qui permet de pouvoir les aligner en structure colonnaire orientée dans la direction de transport du canal. Des mobilités allant jusqu'à 0,01cm<sup>2</sup>/vs ont été reportées [19].

Une approche intéressante consiste à coupler la facilité de dépôt en phase liquide des polymères et les meilleures mobilités obtenues avec les molécules. Un brevet déposé par Avecia découle de cette approche, où l'introduction de cristaux de pentacène dans une matrice polymère conduit à un matériau semi-conducteur avec une mobilité allant jusqu'à 1 cm<sup>2</sup>/Vs [20]. Russell et al. [21] ont repris cette approche en incorporant un oligothiophène, le DH4T, dans une matrice de P3HT. Ils ont ainsi obtenu une mobilité de 10<sup>-2</sup> cm<sup>2</sup>/Vs.

Des solutions à base de matériaux de type n sont aussi au cœur des travaux de recherche comme le NTCDI (naphtalenetetracarboxylic diimide) ( $\mu=10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/Vs) [22] et le C60MC12 (C<sub>60</sub> substitué avec une chaîne alkyle) ( $\mu=0,067$  cm<sup>2</sup>/Vs) [23].

Parallèlement au développement de SCO de type n, on observe un engouement récent pour les SCOs à transport ambipolaire. Un choix approprié des électrodes S&D conduit à un transport de trous et d'électrons dans le SCO suivant le signe de la polarisation de grille. L'approche la plus prisée consiste à réaliser un mélange d'un SCO transporteur de

trous et d'un d'électrons. Ainsi, un SCO ambipolaire fréquemment utilisé est réalisé à partir d'un mélange de PCBM, pour le transport d'électrons, et de polythiophènes (P3HT, PPV), pour le transport de trous. Avec un mélange de ce type, Meijer et al. [24] ont obtenu une mobilité de  $7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  pour les électrons, et  $3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  pour les trous. A noter, ces mobilités sont inférieures de plusieurs ordres de grandeur aux mobilités des films monocomposants.

### c) Matériaux inorganiques et hybrides

En dehors des SCOs, on peut utiliser des matériaux SCs inorganiques sous forme de nanoparticules et des hybrides organique/inorganique. Ces matériaux sont particulièrement prometteurs car ils permettent d'obtenir une meilleure mobilité, proche du SC inorganique pur, avec la processabilité des SCOs.

Dans cette optique de déposer en solution des matériaux inorganiques, Shimoda et al. [25] ont démontré le dépôt en solution de films de silicium pour la réalisation de transistors à partir d'un précurseur liquide à base de silanes. Les films obtenus sont polycristallins et la mobilité obtenue est de  $108 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  par spin-coating et  $6,5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  par impression par jet. La limitation pour l'application sur supports souples est actuellement la température du recuit de  $540^\circ\text{C}$ , auquel il faut ajouter un recuit par laser excimer pour la cristallisation.

Une autre approche consiste à déposer du ZnO sous formes de nano-objets. Volkman et al. [26] ont réalisé des transistors de type n, stables à l'air à partir de nanoparticules de ZnO dispersées dans le chloroforme, et donc imprimables ( $\mu > 0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ). B. Sun et al. ont étudié l'effet de la forme (nanosphère ou nanofil) et de la taille des nano-objets sur les performances du transistor [27]. Ils ont montré que les propriétés semi-conductrices des films de ZnO déposés par spin-coating sont améliorées lorsque la taille des particules et l'auto-alignement des nanofils augmentent. Des transistors, réalisés avec des nanofils de 65 nm de long et un diamètre de 10 nm, présentent une mobilité de  $0,61 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  pour les électrons et un ratio On/Off de  $3 \cdot 10^5$ , ce qui est comparable aux transistors réalisés par pulvérisation pour une température modérément élevée ( $230^\circ\text{C}$ ). La mobilité élevée résulte i) de la tendance qu'ont les nanofils à s'aligner parallèlement dans le plan du substrat près de l'interface et ii) d'un post-traitement hydrothermique qui fait croître les nanofils après dépôt.

### d) Fiabilité/Stabilité

La stabilité des SCOs est cruciale pour le développement des applications. Le F8T2, avec une mobilité inférieure au P3HT, attire l'attention en raison de sa meilleure stabilité. Le F8T2 présente une stabilité à l'oxydation raisonnable comme le montrent les ratios On/Off

( $10^5$ ) obtenus [4]. Les PTAAAs sont intrinsèquement stables à l'air et à la lumière, et des transistors avec une durée de vie supérieure à un an ont été démontrés [5].

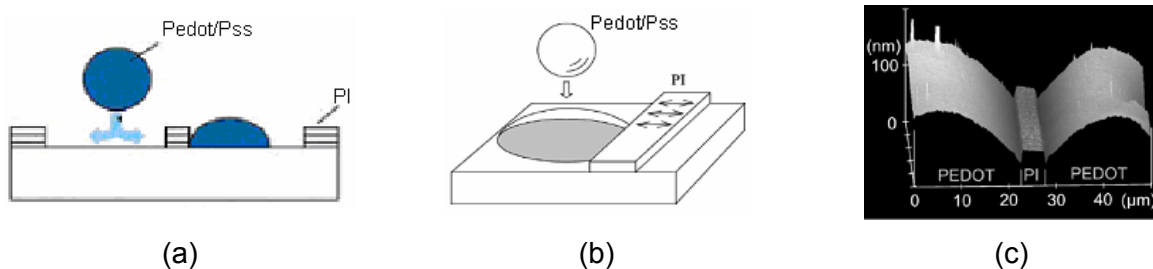
L'inconvénient majeur des P3AT (poly-alkylthiophène) est leur instabilité vis à vis de l'oxydoréduction, qui engendre des dégradations et une faible durée de vie des produits, ainsi que de faibles ratios On/Off pour les transistors. La stabilité des polymères conjugués est liée à la valeur de leur potentiel d'oxydation, IP : l'oxydation sera d'autant plus facile que leur IP sera faible. De Leeuw et al. [28] avance une valeur critique du IP de 4,9 eV en dessous de laquelle le polymère sera particulièrement instable en présence d'oxygène  $O_2$  dans une atmosphère humide.

Chabinyk et al. [29] ont étudié les effets de l'humidité sur des transistors à base de PQT12. Ils ont mis en évidence une baisse de la mobilité avec le pourcentage d'humidité relative et des changements dans les caractéristiques électriques, attribués à l'interaction des molécules d'eau absorbées avec les porteurs de charge.

## 2. Transistors organiques imprimés

Le nombre de publications rapportant des OTFTs entièrement réalisés par des procédés en solution reste pour l'instant faible. Dans la majorité des travaux de recherche, au moins une partie de l'OTFT est réalisée par un procédé conventionnel d'évaporation ou de photolithographie. Nous avons vu au paragraphe précédent un échantillon des matériaux pouvant être mis en œuvre par un procédé en solution, et donc potentiellement imprimables. Nous allons désormais nous focaliser sur les réalisations marquantes incluant concrètement au moins une étape d'impression pour la réalisation du transistor.

Sirringhaus et al. furent les premiers à réaliser un OTFT « tout polymère » en utilisant le jet de matière [30]. Avant l'impression des électrodes S&D, ils réalisent un pré-conditionnement en énergie de surface du substrat. Pour cela, il crée des zones hydrophobes, définissant la taille critique, sur un substrat hydrophile (verre) par photolithographie d'un film polyimide (PI) de 50 nm. Le Pedot/Pss imprimé pour la réalisation des électrodes S&D va ainsi fluer sur les zones hydrophiles mais rester confiné entre 2 barrières PI hydrophobes, améliorant la résolution de l'impression jusqu'à une dimension critique de 5  $\mu\text{m}$  (résolution limite de l'équipement de photolithographie utilisé) (Fig. II.D.4).



**Fig. II.D.4 : Dépôt de Pedot/Pss sur le substrat pré-conditionné (a,b), image topographique (AFM) montrant les électrodes S&D séparées par une bande de PI (5  $\mu\text{m}$ ) (c) [30-31]**

Le dispositif est ensuite complété par le dépôt en spin-coating du SCO, le F8T2, et de l'isolant, le poly(vinylphénol) (PVP), la dernière étape étant l'impression par jet de l'électrode de grille en Pedot/Pss. La mobilité mesurée est comprise entre 0,01 et 0,02 cm<sup>2</sup>/Vs ( $I_{on}/I_{off}=10^5$ ) (Fig. II.D.5).

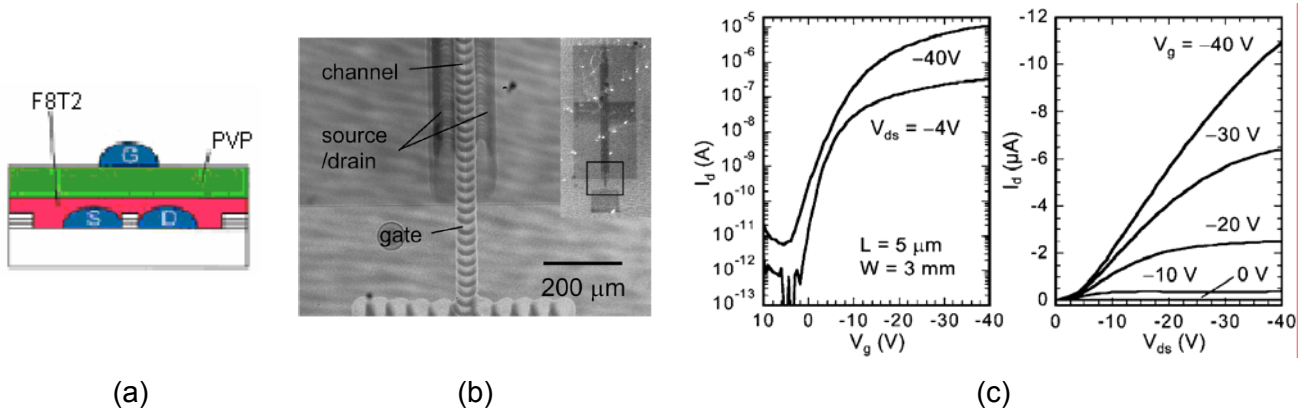


Fig. II.D.5 : structure « top-gate » (a), microscopie optique (b), courbes de sortie et de transfert (c) du transistor ( $L=5 \mu\text{m}$ ,  $W=3 \text{mm}$ ) [30-31]

Pour compléter leur technologie et réaliser des circuits, ils réalisent également des vias par impression par jet pour reprendre les contacts S&D à travers l'isolant (Fig. II.D.6(a)). Pour cela, ils impriment un bon solvant du PVP, l'isopropanol ou l'éthanol, pour le dissoudre localement. Comme il sera discuté dans le §III.B.4, lorsque la goutte sèche, le matériau isolant se redépose préférentiellement sur les bords de la goutte (ligne de contact). L'impression de plusieurs gouttes successivement augmente graduellement la profondeur du trou jusqu'à rencontrer un autre matériau insoluble dans l'isopropanol : la technique est donc sélective. Le trou est ensuite rempli de Pedot/Pss pour établir le contact. Des inverseurs avec différentes architectures ont ainsi été réalisés fonctionnant à quelques centaines de Hz [30-31] (Fig. II.D.6(b,c)). La technologie se montre prometteuse pour la réalisation de matrices actives : des démonstrateurs pour le pilotage d'écrans électrophorétiques ont été fabriqués [31].

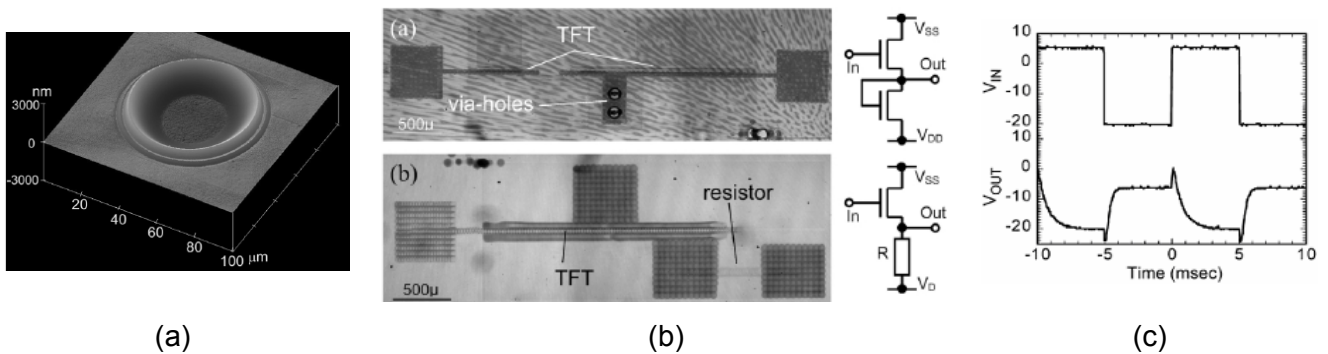
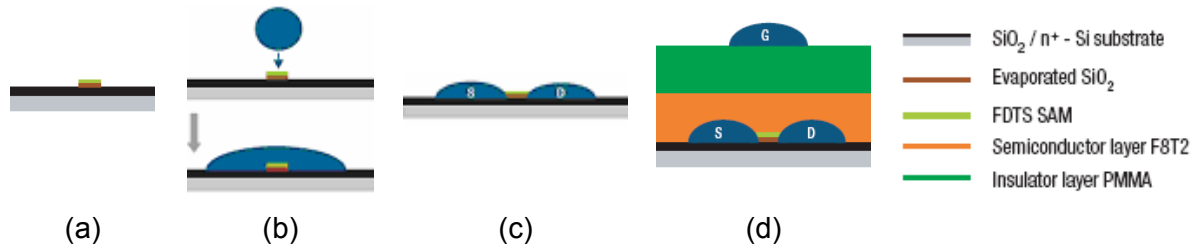


Fig. II.D.6 : Image AFM d'un via réalisé par jet sur un film de PVP (500nm) (a), microscopie optique d'inverseurs imprimés (b) et signaux d'entrée et de sortie d'un inverseur imprimé avec résistance de charge ( $f=100\text{Hz}$ ,  $V_{DD}=-20\text{V}$ ) (c) [30-31]

En reprenant ce principe de pré-conditionnement du substrat en terme d'énergie de surface, l'utilisation d'une barrière géométrique de SiO<sub>2</sub> (30-80 nm), sur laquelle on greffe une SAM (perfluorodecyltrichlorosilane) pour la rendre hydrophobe, permet d'améliorer la résolution et ainsi d'obtenir une taille critique de 500 nm par séparation de la goutte [32]. La figure II.D.7 présente le principe utilisé. Les barrières hydrophobes submicroniques sont définies par Electron-Beam Lithography (EBL) dans une couche photosensible de PMMA.



**Fig. II.D.7 : plot de SiO<sub>2</sub> greffé avec du FDTs (a), dépôt de la goutte de Pedot/Pss(b), démouillage du plot et séparation de la goutte (c), structure du transistor réalisé (d) [32]**

Ces 2 approches permettent, lors de l'impression par jet, d'obtenir des tailles critiques de canal réduites, voir submicroniques, en pré-conditionnant l'énergie de surface du substrat. L'inconvénient majeur est que cette étape requiert une étape de photolithographie, que l'on cherche à l'éliminer pour des contraintes de coût. Siringhaus et al. ont alors développé une autre approche basée sur une technique d'impression par jet auto-alignée (Self-Aligned Printing, SAP) capable d'obtenir une résolution <100 nm sans aucune étape de photolithographie [33][34]. La méthode se décompose en 3 étapes : i) l'impression d'une première ligne conductrice, ii) la modification sélective de l'état de surface de la première ligne conductrice (diminution de son énergie de surface) sans modifier l'énergie de surface du substrat et iii) l'impression de la seconde ligne conductrice avec un recouvrement partiel de la précédente, ce qui ne requiert pas d'alignement précis. L'encre déposée sur la zone avec une basse tension de surface « glisse » (Fig. II.D.8(a)) et va mouiller le substrat présentant une énergie de surface beaucoup plus élevée, puis ensuite sécher à proximité de la première ligne imprimée, formant le canal par auto-alignement [33] (Fig. II.D.8(b)). La réalisation de transistor à canaux submicroniques a été démontrée (Fig. II.D.9). La modification de surface de la première ligne est réalisée par plasma CF<sub>4</sub> pour le Pedot/Pss (Fig. II.D.8(c)), ce qui crée une fine couche fluorée à la surface de la ligne, qui augmente l'énergie de surface du substrat.

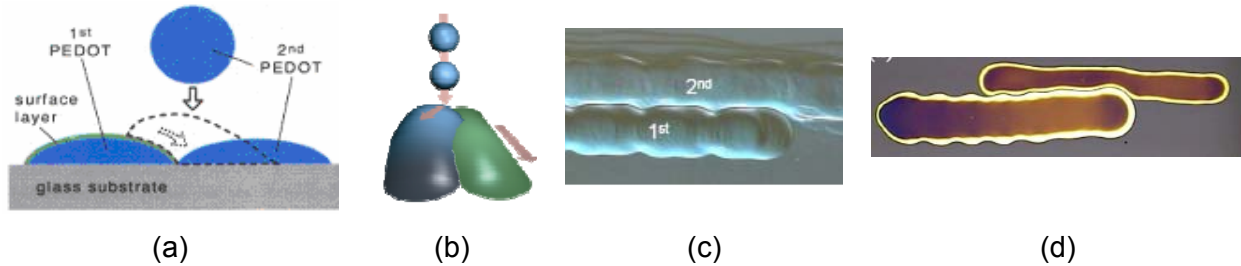


Fig. II.D.8 : Principe du SAP : la ligne en pointillés représente la position initiale de la goutte de Pedot/Pss avant démouillage de la surface hydrophobe (a,b), microscopie optique du canal court (<100nm) réalisé entre le Pedot/Pss traité par plasma  $CF_4$  (1<sup>rst</sup>) et le matériau pur (2<sup>nd</sup>) (c), SAP avec électrodes à base de nanoparticules d'or (d) [33-34]

Un autre moyen est l'ajout d'un surfactant dans l'encre utilisée pour la première ligne. La queue hydrophobe de celui-ci se retrouve à sa surface après séchage.

La réalisation d'inverseurs fonctionnant à 40 kHz a été effectuée [33]. La même approche a été étendue à une encre à base de nanoparticules d'Or en déposant une SAM en phase vapeur [34] et des canaux de 60-200 nm ont été réalisés (Fig. II.D.8(d)). La conductivité plus élevée de l'Or améliore significativement les caractéristiques du transistor. La reproductibilité, mesurée sur 1000 OTFTs, s'avère satisfaisante.

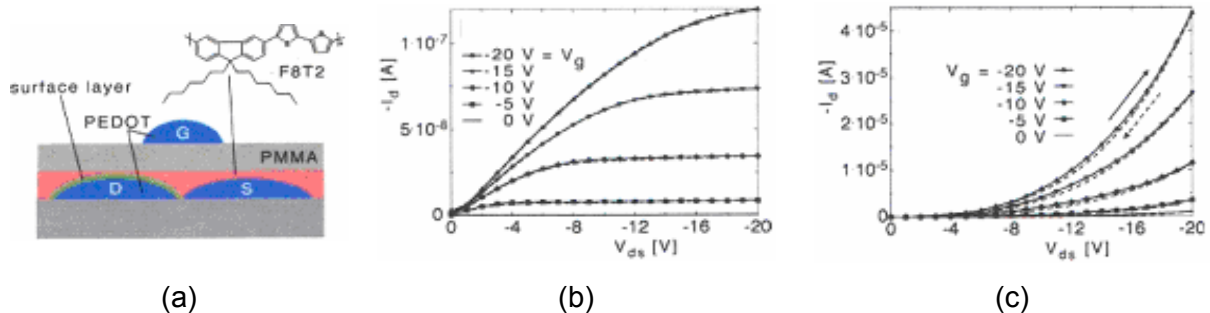


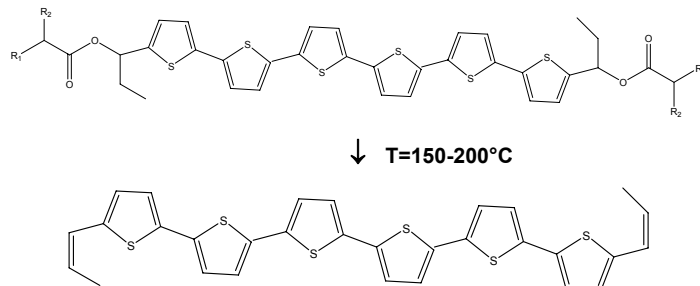
Fig. II.D.9 : Structure « top-gate » avec S&D réalisé par SAP (a), courbes de sortie d'un transistor à canal long ( $L=25 \mu m$ ,  $W=350 \mu m$ ) (b), et un transistor avec S&D réalisés par SAP ( $W=350 \mu m$ ) (c) [33-34]

L'« Organic Electronics Group » de l'Université de Berkeley (CA, USA) se distingue par la réalisation d'un OTFT entièrement imprimé par jet sur un substrat flexible (PET) avec des longueurs de grille entre 45 et  $15 \mu m$  [35]. Le transistor (bottom-gate, bottom-contact), réalisé à partir d'encres à base de nanoparticules d'or pour S&D, de PVP pour le diélectrique et d'un précurseur soluble du pentacène comme matériau actif, présente une mobilité  $>0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  et un ratio On/Off de  $10^4$ . La température maximum de recuit étant de  $160^\circ\text{C}$ , le procédé est compatible avec les substrats plastiques.

Les faibles mobilités obtenues résultent de l'état amorphe du SCO après dépôt en solution. Ce même groupe a montré la possibilité de réaliser des films cristallins imprimés par jet de par la tendance des molécules organiques à s'auto-assembler [36]. Le matériau utilisé est un précurseur soluble du sexithiophène (EtB12T6) converti à  $150\text{-}200^\circ\text{C}$  par élimination de groupements esters solubilisants (Fig. II.D.10). Ce même traitement thermique

permet également la réorganisation des molécules, il en résulte un film avec une cristallinité élevée. Les performances de l'OTFT sont améliorées en déposant une seule monocouche de ce SCO, en particulier un ratio On/Off  $>10^8$ , avec une mobilité de  $0,07 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .

Des OTFTs fabriqués avec d'autres techniques d'impression ont été démontrés. Ainsi, Makelä et al. [37] ont réalisés des transistors top-gate « tout polymère » avec S&D en poly(aniline) (PANI) imprimés par flexographie sur supports plastiques (PET et PEN). Le diélectrique, le SCO, et la grille sont respectivement réalisés par spin-coating en PVP, P3HT et Pedot/Pss. La rugosité des électrodes S&D et des problèmes d'adhésion limitent les performances du dispositif.



**Fig. II.D.10 : oligothiophène soluble (EtB12T6) converti par traitement thermique en EtT6**

D. Zielke et al. [38] ont réalisé la même structure en imprimant les électrodes S&D par offset. Le SCO est le PTAA et différents diélectriques ont été utilisés. La mobilité mesurée est de  $3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  et le ratio On/Off de  $10^3$ . Là aussi, la non-uniformité des électrodes S&D est critique pour l'OTFT et limite ses performances, cela se traduit par d'importantes résistances de contact et une dispersion dans les performances des dispositifs. La démonstration d'un oscillateur en anneau à 7 étages a été faite, celui-ci présente une fréquence d'oscillation de 0,4 Hz.

### 3. Circuits intégrés

La recherche en électronique organique se focalise encore majoritairement sur le transistor, seulement quelques groupes ont déjà présenté des circuits intégrant plusieurs transistors ( $>2$ ). La réalisation de circuits intégrés requiert un procédé stable et uniforme sur l'ensemble du substrat de manière à produire des transistors avec des propriétés identiques. De plus, la dilatation des substrats polymères mène à des contraintes additionnelles, qui doivent être prises en considération lors du design du dispositif et du procédé de fabrication.

De nombreux circuits fonctionnant à des fréquences jusqu'à 200 kHz [39] ont à l'heure actuelle été réalisés en utilisant des procédés conventionnels d'évaporation et de photolithographie. Certains groupes, comme celui du Prof. Jackson [40] et Infineon [41] ont présenté des circuits constitués de transistors à base de pentacène. Le groupe du Dr. De Leeuw à Philips a présenté des circuits intégrés basés sur plusieurs centaines d'OTFTs à

base de PTV [42]. Ce même groupe a réalisé une matrice active (1 888 OTFTs) à partir d'un précurseur soluble du pentacène, fonctionnant à 5 kHz pour le pilotage d'un écran électrophorétique. Cette fréquence est suffisante pour visualiser une vidéo [43].

Néanmoins, des performances et complexités similaires n'ont jamais été atteintes avec des procédés d'impression entièrement bas-coût à partir de matériaux en solution. La seule démonstration d'un circuit entièrement imprimé à base de polymères date de 2004 [44]. La société PolyIC a démontré les capacités de la technologie en réalisant un oscillateur à 7 étages. Néanmoins sa fréquence d'oscillation reste extrêmement basse, 0,86 Hz, et nécessite une polarisation inconcevable pour les applications, -90V.

Un progrès encourageant est la réalisation de circuits logiques à partir de transistors ambipolaires réalisés à base d'un dérivé soluble du C<sub>70</sub> [45]. Ceci permet notamment d'optimiser le circuit en terme de conception par la réalisation d'une logique complémentaire, et non unipolaire, et, de plus, ne nécessite pas un dépôt séquentiel d'un SCO de type n et de type p.

### 4. Bilan

Depuis les années 80, des efforts ont permis d'améliorer la mobilité électronique dans les SCOs. Les transistors organiques n'ont absolument pas la capacité de remplacer les technologies silicium hautes performances. Cependant, il apparaît que les OTFTs, entrent en concurrence directe avec les transistors silicium amorphe. En plus de performances similaires, les OTFTs présentent des caractéristiques qu'ils sont seuls à offrir tels qu'un coût de production modéré, la flexibilité, la transparence et la légèreté. Bon nombre d'articles de presse présentent ces "vertus" comme étant la base d'une véritable révolution au niveau des applications et leur intégration dans notre vie quotidienne. La recherche avance rapidement et les données sont constamment modifiées, tant au niveau des performances enregistrées qu'en ce qui concerne certaines observations telles que l'ambipolarité de certains composés. Les points sur lesquels la recherche doit se focaliser pour permettre des applications directes de l'électronique plastique sont en particulier :

- l'amélioration des propriétés des matériaux pour les parties actives et passives des dispositifs : l'amélioration de la mobilité dans les SCOs, l'augmentation de la conductivité des polymères conducteurs, la durée de vie des propriétés de ces matériaux vis-à-vis de l'oxydation, la pureté des matériaux synthétisés
- le développement de nouveaux concepts pour les transistors : adaptation des dispositifs aux procédés spéciaux de production (compatible avec des techniques d'impression), développement de structures auto-assemblées, développement de structures auto-alignées, ...



**BIBLIOGRAPHIE II.D**

- [1] Y. Y. Lin, D. J. Gundlach, S. F. Nelson, and T. N. Jackson, *IEEE Trans. On Electron Devices*, **44**, 1325, 1997.
- [2] P.F. Baude, D.A. Ender, M.A. Haase, T.W. Kelley, D.V. Muyres, S. D. Theiss, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 3963 (2003)
- [3] H. Sirringhaus, P.J. Brown, R.H. Friend, M.M. Nielsen, K. Bechgaard, B.M.W. Langeveld-Voss, A.J.H. Spiering, R.A.J. Janssen, W.W. Maijjer, P. Herwig, D.M. de Leuw, *Nature*, **401**, 685-688 (1999)
- [4] Sirringhaus et al., *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 406 (2000)
- [5] Veras et al., *Chem. Mater.*, **16**, 4543 (2004)
- [6] Ong et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 3378 (2004)
- [7] Heeney et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 1078 (2005)
- [8] McCulloch et al., *Nat. Mat.*, **5**(4), 328 (2006)
- [9] G. Xu, Z. Bao, J.T. Groves, *Langmuir* **16**, 1834-1841 (2000).
- [10] Z. Bao, J.A. Rogers, H.E. Katz, *J. of Materials Chemistry*, **9**, 1895-1904 (1999).
- [11] Speakman et al, *Organic Electronics*, **2** (2001) 65-73
- [12] <http://www.dow.com>
- [13] H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, E. P. Woo, *Science*, **290**, 2123-2126 (2000)
- [14] A. Babel, S.A. Jenekhe, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 13656 (2003)
- [15] L.-L. Chua, J. Zaumseil, J.-F. Chang, E. C.-W. Ou, P. K.-H. Ho, H. Sirringhaus, H. Friend, *Nature*, **434**, 194 (2005)
- [16] P. T. Herwig and K. Müllen, "A Soluble Pentacene Precursor: Synthesis, *Adv. Mater.* **11**, 480 (1999)
- [17] A. Afzali and C. D. Dimitrakopoulos, Workshop on Printing an Intelligent Future Lake Tahoe, Nevada, USA, March 8-10, 2002
- [18] Anthony, *Chem. Rev.*, **106**, 5028 (2006)
- [19] W. Pisula, A. Menon, M. Stepputat, I. Lieberwirth, U. Kolb, A. Tracz, H. Sirringhaus, T. Pakula, K. Müllen, *Adv. Mater.*, **17**, 684 (2005)
- [20] Avecia, WO2005/055248 A2
- [21] D.M. Russell, C.J. Newsome, S.P. Li, T. Kugler, M. Ishida, T. Shimoda, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 222109 (2005)
- [22] H.E. Katz, A.J. Lovinger, J. Johnson, C. Kloc, T. Sigrüst, W. Li, Y.-Y. Lin, A. Dodabalapur, *Nature*, **404**, 478 (2000).
- [23] M. Chikamatsu, S. Nagamatsu, Y. Yoshida, K. Saito, K. Yase, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 203504 (2005)

- [24] E.J. Meijer, D.M. de Leeuw, S. Setayesh, E. Van Veenendaal, B.H. Huisman, P.W.M. Blom, J.C. Hummelen, U. Schref, T.M. Klapwijk, *Nat. Mater.*, 2, 678 (2003)
- [25] T. Shimoda, Y. Matsuki, M. Furusawa, T. Aoki, I. Yudasaka, H. Tanaka, H. Iwasawa, D. Wang, M. Miyasaka, Y. Takeuchi, *Nature*, 440, 783 (2006)
- [26] S.K. Volkamn, B.A. Mattis, S.E. Molesa, J.B. Lee, A. de la Fuente Vornbrock, T. Bakhishev, V. Subramanian, *IEDM 04-769*, 32.1 (2004)
- [27] B. Sun, H. Sirringhaus, *Nano Lett.*, 5, 12 (2005)
- [28] D.M. de Leeuw et al., *Synth. Metals*, 87, 53-59 (1997)
- [29] M.L. Chabinyk, F. Endicott, B.D. Vogt, D.M. DeLongchamp, E.K. Lin, Y. Wu, P. Liu, B.S. Ong, *Appl. Phys. Lett.*, 88, 113514 (2006)
- [30] H. Sirringhaus, T. Kawase, R.H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, E.P. Woo, *Science*, 290, 2123 (2000)
- [31] T. Kawase, T. Shimoda, C. Newsome, H. Sirringhaus, R. H. Friend, *Thin Solid Films*, 438, 279 (2003)
- [32] J.Z. Wang, Z.H. Zheng, H.W. Li, W.T.S. Huck, H. Sirringhaus, *Nature Materials*, 3, 171 (2004)
- [33] C.W. Sele, T. von Werne, R.H. Friend, H. Sirringhaus, *Adv. Mater.*, 17, 8, 997 (2005)
- [34] Y.-Y. Noh, N. Zhao, X. Cheng, H. Sirringhaus, *Electron Devices Meeting, IEDM'06* (2006)
- [35] S.E. Molesa, S.K. Volkman, D.R. Redinger, A. de la Fuente Vornbrock, V. Subramanian, *2004 IEEE Int. Electron Device Meeting Tech. Dig.*, 1072 (2004)
- [36] P.C. Chang, S.E. Molesa, A.R. Murphy, J.M.J. Fréchet, V. Subramanian, *IEEE Trans. On Electron Devices*, 53, 4, 594 (2006)
- [37] T. Makelä, S. Jussila, H. Kosonen, T.G. Bäcklund, H.G.O. Sandberg, H. Stubb, *Synth. Met.*, 153, 285 (2005)
- [38] D. Zielke, A.C. Hübler, U. Hahn, N. Brandt, M. Bartzsch, U. Fügmann, T. Fischer, J. Veres, S. Ogier, *Appl. Phys. Lett.*, 87, 123508 (2005)
- [39] W. Clemens, W. Fix, J. Ficker, A. Knobloch, A. Ullman, *J. Mat. Res.*, 19, 7, 1963 (2004)
- [40] <http://jerg.ee.psu.edu:84/index.htm>
- [41] Marcus Halik, Hagen Klauk, Ute Zschieschang, Tarik Kriem, Günter Schmid, Wolfgang Radlik, and Klaus Wussow, *Appl. Phys. Lett.* 81, 289 (2002).
- [42] C.J. Drury, C.M. J. Mutsaers, C.M. Hart, M. Matters, D.M. de Leeuw, *Appl. Phys. Lett.* 73, 108 (1998)
- [43] G.H. Gelinck et al., *Nature Materials* (2004)
- [44] A. Knobloch, A. Manuelli, A. Bernds, W. Clemens, *J. Appl. Phys.*, 96, 4 2286 (2004)
- [45] T.D. Anthopoulos, D.M. de Leeuw, E. Cantatore, P. van't Hof, J. Alma, J.C. Hummelen, *J. Appl. Phys.*, 98, 054503 (2005)

## **CHAPITRE III**

---

# **L'IMPRESSON PAR JET : DÉVELOPPEMENT TECHNOLOGIQUE & OPTIMISATION**

---

<b>A. PLATEFORME D'IMPRESSON .....</b>	<b>100</b>
1. <i>Configuration</i> .....	100
2. <i>Têtes d'impression</i> .....	102
<b>B. ETUDE PARAMETRIQUE .....</b>	<b>105</b>
1. <i>Propriétés physico-chimiques de l'encre</i> .....	105
a) Viscosité .....	106
(1) Propriétés des fluides.....	106
(2) Etude expérimentale des effets de la viscosité .....	106
b) Tension de surface.....	108
c) Pression de vapeur du solvant.....	109
d) Solubilité du matériau.....	109
2. <i>Paramètres physiques</i> .....	109
a) <i>Forme d'onde du signal électrique de commande</i> .....	109
(1) Effet de la durée d'impulsion.....	109
(2) Effet de l'amplitude.....	110
b) <i>Diamètre de la buse</i> .....	111

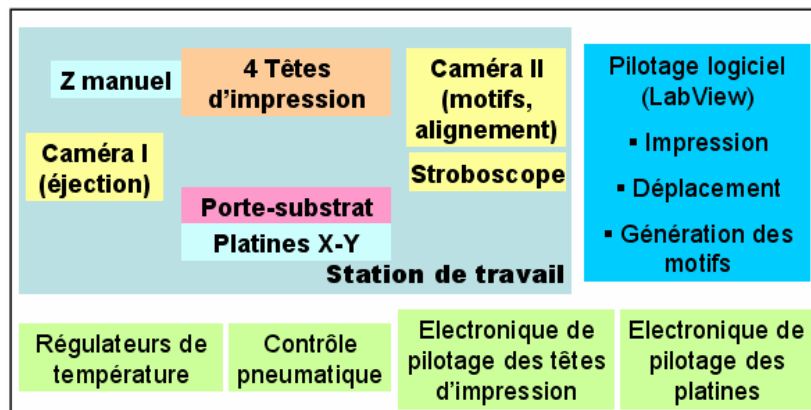
3. Imprimabilité du substrat.....	113
a) Interactions Encre/Substrat : Phénomènes de mouillage .....	113
b) Impact d'une goutte sur une surface .....	115
c) Température du substrat.....	116
(1) Substrat hydrophile .....	119
(2) Substrat hydrophobe.....	120
4. Effet « coffee-ring ».....	122
a) Observations expérimentales.....	122
b) Origine.....	122
c) Solutions.....	123
d) Flux de Marangoni.....	124
5. Cas particulier des encres à base de polymères.....	124
6. Bilan.....	125

## A. Plateforme d'impression

Je présente dans ce chapitre la configuration, le pilotage et les spécificités techniques de la plateforme d'impression développée pour cette étude, ainsi que l'optimisation des paramètres d'impression.

### 1. Configuration

La plateforme d'impression utilisée a été développée à partir de têtes d'impression et de boîtiers de commande de la société Microfab Technologies, Inc. (USA). La plateforme d'impression par jet de matière (Fig. III.1), fabriquée et développée au laboratoire, présente l'énorme intérêt en recherche d'avoir un large contrôle des paramètres d'impression, idéal pour notre étude expérimentale. Certaines parties de la plateforme avaient été assemblées au préalable par le Dr. S. Sanaur. Au sein du département Packaging et Supports Souples (PS2) du Centre Microélectronique de Provence, une partie de mon travail a consisté à i) assembler de nouveaux modules sur cette plateforme et ii) les rendre fonctionnels.



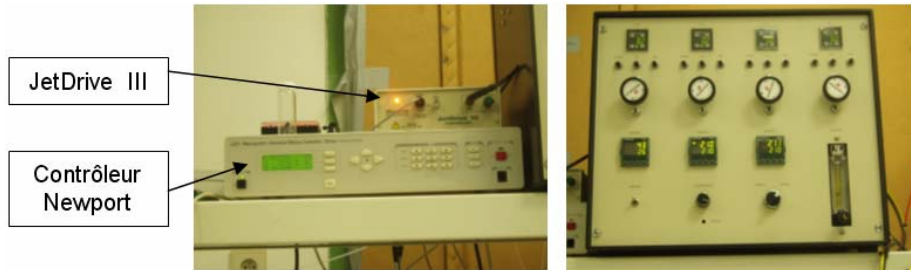
**Fig. III.1 : Configuration de la plateforme d'impression**

Sur la station de travail, le substrat à imprimer est placé sur une platine pilotée en X-Y grâce à des moteurs pas à pas de la société Newport. L'espace de travail est de 30 mm x 30 mm, la précision de déplacement est de +/- 1µm. La platine comporte une résistance chauffante pilotée par un contrôleur Eurotherm 2216e, un contrôle de la température du substrat receveur depuis l'ambiante jusqu'à 150°C est ainsi possible. L'échantillon est maintenu par le vide. Un assemblage de 4 têtes d'impression par jet (technologie piézoélectrique) est monté sur une potence verticale permettant le réglage manuel de la distance tête/substrat. La distance typique est de 1 à 2 mm. Le système comporte 4 modules périphériques (fig. III.2):

- 2 régulateurs de température pour un contrôle indépendant de la température dans les têtes et du substrat,

### III. L'IMPRESSON PAR JET : DÉVELOPPEMENT TECHNOLOGIQUE & OPTIMISATION

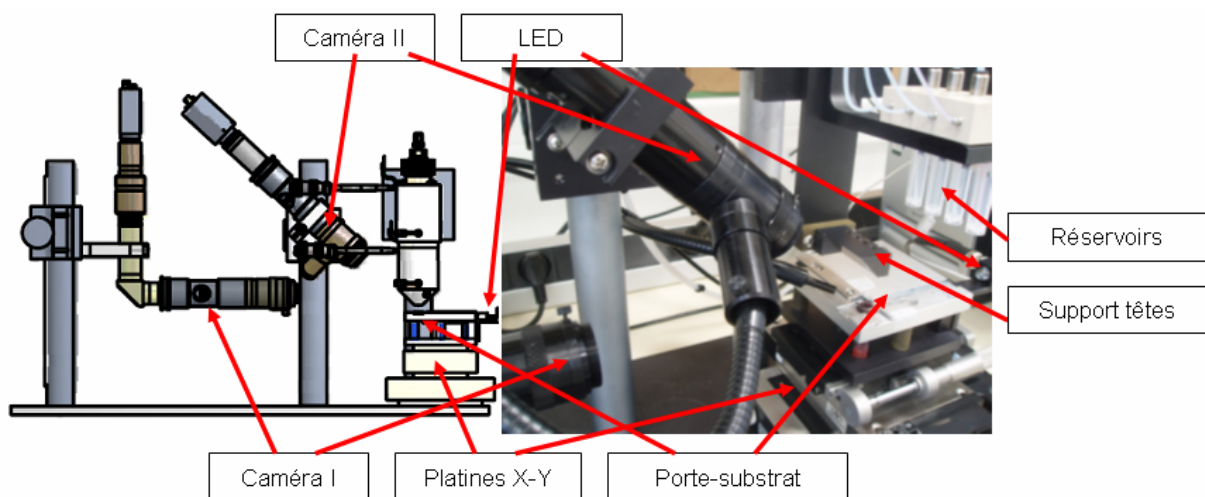
- 4 contrôleurs pneumatiques régulent indépendamment la pression dans chaque tête
- un boîtier électronique pour le pilotage des têtes (générateur de signaux électriques Jetdrive III)
- un boîtier électronique pour le pilotage des platines motorisées (Newport ESP300)



**Fig. III.2 : Différents périphériques de commande de la plateforme d'impression : moteur d'impression (JetDrive III) et contrôleur des platines (Newport) (à gauche), boîtier électronique de commande intégrant le contrôle en température et en pression (à droite)**

L'ensemble est piloté par une interface logicielle développée sous LabView, qui permet de gérer l'impression, le déplacement et la génération des motifs. Ainsi, Le mouvement de la platine en X-Y, avec un pas de  $1\mu\text{m}$ , est coordonné avec l'impression via ce programme Labview. Le moteur d'impression Jetdrive III (Microfab Technologies) est piloté avec le même programme Labview et applique à la demande le signal excitateur optimisé pour l'encre utilisée. Le boîtier électronique JetDrive III (MicroFab), i.e. l'électronique de commande de la tête d'impression, permet via un multiplexeur de contrôler 4 têtes d'impression montées en parallèle sur le système par une commande logiciel. Le programme intègre tous les paramètres de l'impression : forme du signal électrique de commande, fréquence, espacement entre les gouttes (pas), longueur de la ligne, ...

Deux caméras sont intégrées au système (Fig. III.3).



**Fig. III.3 : Intégration des caméras sur la plateforme d'impression : vue de face (à gauche), photographie du cœur du système (à droite)**

La première (camera I) visualise à l'aide du stroboscope constitué d'une LED la goutte en vol en sortie de buse pour l'optimisation du signal de commande. Le signal de la LED est synchronisé sur le signal excitateur de la tête avec un certain délai réglable, afin d'observer la goutte générée depuis sa formation en sortie de buse jusqu'à l'impact sur le substrat. Cela permet notamment de mesurer la taille des gouttes, de déterminer les conditions optimales en terme de stabilité et de détecter la présence de gouttes satellites. La seconde (camera II) est focalisée sur le porte-substrat, elle visualise en direct les motifs imprimés et permet de réaliser l'alignement lors de l'impression des couches successives.

## 2. Têtes d'impression

Le cœur de la tête d'impression est un tube capillaire en verre entouré par un élément piézoélectrique tubulaire. L'extrémité basse du capillaire se resserre pour former la buse d'éjection (10, 30, 50  $\mu\text{m}$  de diamètre). L'extrémité supérieure est connectée au réservoir d'encre pour assurer l'alimentation en encre et à un contrôleur de pression pour l'aspiration (pression négative) et la purge (pression positive) du fluide (Fig. III.4). Afin d'éviter à la tête de goutter au repos, une pression légèrement négative lui est appliquée (classiquement 8-14 mbar suivant le fluide).

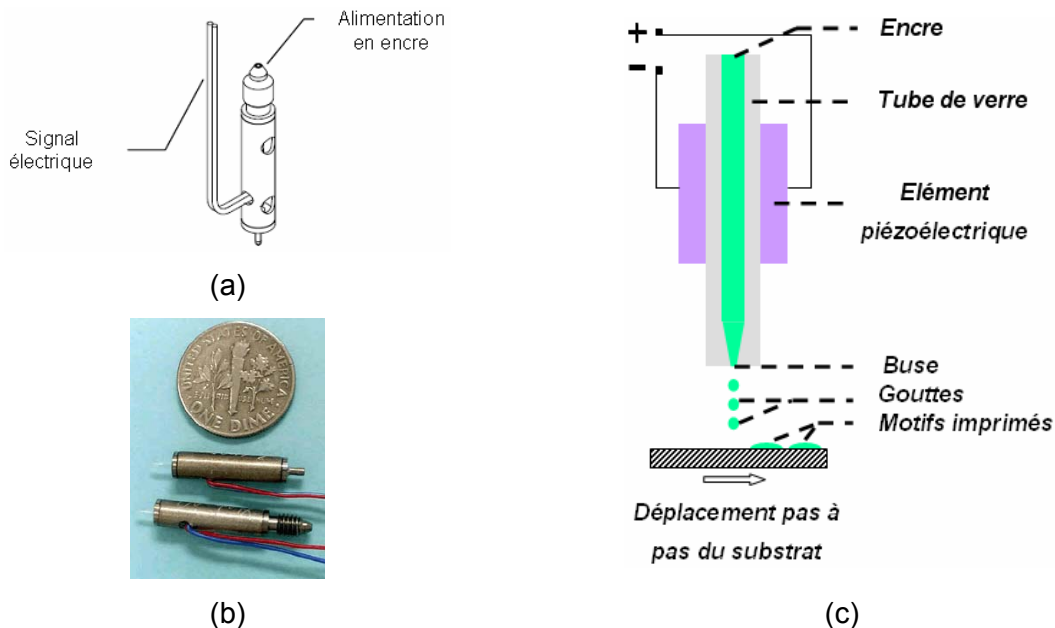


Fig. III.4 : connectivité (a), photographie (b) [1] et représentation en coupe (c) d'une tête d'impression

Le choix de ces têtes a été fait pour les raisons suivantes :

- leur compatibilité au niveau des encres est large de par les matériaux constitutifs de la tête d'impression. A l'intérieur de la tête, le fluide est uniquement en contact avec du verre, la tête présente donc une excellente résistance chimique, il est possible de manipuler des solutions avec un pH extrême ou des solvants agressifs. Le réservoir,

ainsi que les tubes d'alimentation de la tête en encre, sont en Téflon pour les rendre eux aussi compatibles chimiquement avec une large gamme de solvants organiques.

- un autre avantage majeur de ces têtes, outre leur grande résistance chimique, réside dans la possibilité d'imprimer une très large gamme de fluides. Typiquement, l'imprimabilité a été démontrée pour des fluides avec des viscosités entre 0,5 et 40cP et des tensions de surface entre 0.02-0.07 N/m (cela correspond aux performances optimales). Néanmoins, des fluides, avec des propriétés en dehors de ces intervalles, peuvent très souvent être imprimés en jouant sur la nature du solvant ou la température dans les têtes. De fait, le système permet d'élever la température des têtes jusqu'à 150°C, ce qui élargit la compatibilité en terme de viscosité. De fait, certains fluides trop visqueux à température ambiante vont devenir imprimables à plus haute température.

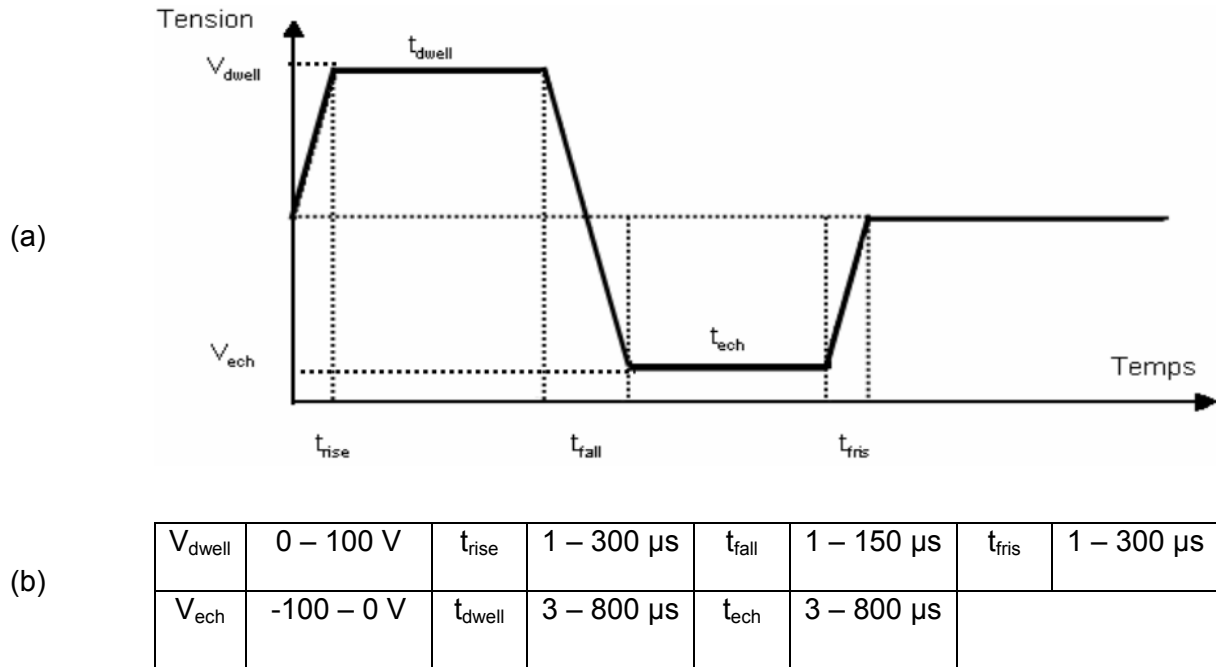
Pour rappel du principe de fonctionnement (§II.B), les têtes d'impression fonctionnent en compression. L'application d'une impulsion électrique force l'élément piézoélectrique à se contracter. La contraction crée une onde de pression qui se propage dans le fluide. A l'extrémité de la tête, l'onde de pression est convertie en énergie cinétique mettant le fluide en mouvement. Une colonne de fluide se forme à la sortie de la buse, puis se rompt en raison de l'action de la tension de surface de l'encre pour former une succession de gouttes. La fréquence d'éjection peut être ajustée entre 1 Hz et 20 kHz. Des fluctuations de volume des gouttes et de trajectoires affectent la qualité de l'impression. Pour minimiser les erreurs de placement, la tête est positionnée au plus prêt du substrat.

La figure III.5 représente i) la forme d'onde utilisée pour le pilotage de la tête, i. e. le signal de commande envoyé à l'élément piézoélectrique, et ii) liste les intervalles admissibles par le système pour chacun des paramètres de cette forme d'onde. Chacun de ces paramètres est ajusté de manière à obtenir un jet stable sans gouttes satellites. Ces temps caractéristiques sont dictés par la longueur du dispositif et la nature du fluide. Afin de minimiser la tension de commande, les temps  $t_{rise}$  et  $t_{fall}$  doivent être courts (2-5 ms). Une valeur optimale pour le temps  $t_{dwell}$  est approximativement  $t_{dwell} = 2L/c$ , où L est la distance entre le milieu de l'élément piézoélectrique et l'extrémité de la buse (L=11mm), et c la vitesse du son dans le fluide à dispenser. Des valeurs typiques du temps  $t_{dwell}$  sont comprises entre 15 et 35 ms. Pour obtenir des volumes de goutte plus élevés avec la même tête (le volume est aussi fonction du diamètre de la buse), il faut accroître les temps  $t_{rise}$  et  $t_{dwell}$ . De manière générale, on cherche à obtenir une vitesse des gouttes éjectées la plus élevée possible (augmentation de  $V_{dwell}$  et  $t_{dwell}$ ). De fait, une vitesse de goutte insuffisante influe sur la linéarité du jet, ce qui réduit la précision dans le placement de la goutte. La partie négative du signal peut être utile pour éliminer la plupart des oscillations acoustiques résiduelles après l'éjection de la goutte.



### III. L'IMPRESSON PAR JET : DÉVELOPPEMENT TECHNOLOGIQUE & OPTIMISATION

Dans le cas où l'élément piézoélectrique est au centre de la cavité acoustique, la forme optimale du signal bipolaire présente une amplitude  $V_{ech}$  égale en valeur absolue à  $V_{dwell}$  et une seconde largeur de signal  $t_{ech}$  deux fois plus grande que la première  $t_{dwell}$  et permet d'obtenir un détachement de la goutte propre (pas de goutte satellites).



**Fig. III.5 : Forme d'onde du signal électrique de commande et ses grandeurs caractéristiques (a), valeurs permises pour ces différentes grandeurs (b) :**  
 $t_{rise}$  = initial rise time,  $t_{dwell}$  = time at high voltage,  $t_{fall}$  = transition time from high voltage to low voltage,  $t_{ech}$  = time at low voltage,  $t_{fris}$  = final rise time

La figure III.6 représente le volume des gouttes en fonction de leur diamètre. Le diamètre des gouttes générées est typiquement comparable au diamètre de la buse. Néanmoins, le temps et l'amplitude de déformation de l'élément piézoélectrique peuvent varier de façon à changer la quantité d'encre éjectée en jouant sur  $t_{dwell}$  et  $V_{dwell}$ .

D ( $\mu m$ )	10	30	50	80
V (pL)	0,5	14	65	268

**Fig. III.6 : volume de la goutte en fonction de son diamètre**

La vitesse moyenne des gouttes est déterminée en mesurant la localisation des gouttes sur une échelle de référence pour différents temps de retard entre le signal appliqué à l'élément piézoélectrique et celui appliqué à la diode (Fig. III.7). En utilisant cette caméra stroboscopique, on fait varier les paramètres de commandes de l'élément piézoélectrique (fréquence  $f$ , amplitude du signal  $V_{dwell}$ , la durée de l'impulsion  $t_{dwell}$ , ...) pour étudier leur influence sur la formation de la goutte (taille, forme et vitesse) et ainsi déterminer les conditions optimales d'impression propre à chaque fluide. La figure III.32 montre des

conditions d'impression avec la présence de gouttes satellites indésirables, d'où la nécessité de les optimiser.

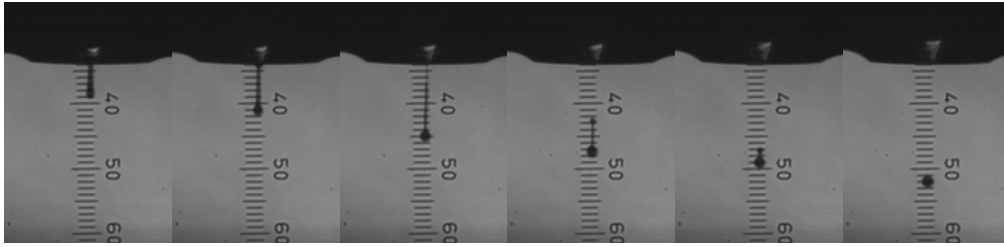


Fig. III.7 : Images stroboscopique de l'éjection de gouttes de Pedot/Pss à une fréquence de 2kHz avec un diamètre de buse de 50 µm

#### B. Etude paramétrique

Le principe du jet de matière repose sur la génération d'une onde de pression dans un canal rempli de fluide. A l'orifice, le fluide est retenu par sa tension de surface à l'interface air/fluide. L'action de l'onde de pression surpasse la tension de surface et projette une goutte. Il est nécessaire de comprendre comment les propriétés du fluide et les paramètres d'impression affectent la morphologie et le contrôle spatial (résolution) des dépôts. Aussi bien la taille que la vitesse des gouttes définissent la taille du motif imprimé après impact et étalement de la goutte. Ainsi, il est nécessaire de comprendre comment les paramètres, comme la viscosité, interagissent avec le signal excitateur de l'élément piézoélectrique sur la taille et la vitesse des gouttes éjectées. L'objectif de ce paragraphe est d'étudier l'influence des différents paramètres mis en jeu lors de l'impression : paramètres physiques, propriétés physico-chimiques de l'encre et du substrat. On peut évaluer les performances du système suivant différents facteurs : la vitesse de la goutte éjectée, la linéarité de sa trajectoire, la distribution en volume des gouttes, le nombre de gouttes satellites, ... Ce sont typiquement les facteurs qui influent sur la résolution. Lors de l'optimisation du signal électrique de commande, je cherche à obtenir la vitesse de goutte la plus élevée pour chaque paramètre pris individuellement, puis je procède par itération. L'objectif est de parvenir à un jet stable et d'obtenir la meilleure résolution.

#### 1. Propriétés physico-chimiques de l'encre

Les points cruciaux de la technologie d'impression par jet sont, sans aucun doute, l'encre et ses propriétés physiques, notamment sa viscosité et sa tension de surface. De fait, lorsqu'une goutte est éjectée, l'énergie transmise au système va à la création d'un flux visqueux, à la tension de surface de la goutte et à son énergie cinétique. Les propriétés nécessaires à un fluide pour être mis en œuvre par notre système de jet de matière sont les suivantes :

- une viscosité comprise entre 0,5 et 40 cP à la température à laquelle la tête d'impression opère.
- une tension de surface comprise entre 0.02-0.07 N/m.
- une pression de vapeur du solvant suffisamment élevée
- une bonne solubilité du soluté

Certains fluides en dehors de ces intervalles peuvent être dispensés par jet de matière mais cela génère des difficultés supplémentaires et des pertes de performance.

#### **a) Viscosité**

##### **(1) Propriétés des fluides**

Les fluides newtoniens présentent une viscosité constante, indépendante du taux de cisaillement. C'est le cas de l'eau et de la plupart des solvants organiques. Ces derniers sont relativement facilement imprimables, ce qui n'est pas forcément le cas des fluides au comportement viscoélastique, qui conduisent souvent à des problèmes de performances significatives, comme nous le verrons avec des solutions polymères (§III.5).

Les suspensions de particules, cas de la plupart des encres, sont acceptables tant que la taille des particules est compatible avec l'orifice et que la suspension conserve des propriétés comprises dans la gamme précédemment citée. Des particules présentant une taille supérieure de 5% à celle de l'orifice risquent de causer des instabilités dans la génération des gouttes, mais peuvent rester acceptable en faible concentration.

##### **(2) Etude expérimentale des effets de la viscosité**

L'augmentation de la viscosité a pour conséquence l'amortissement des ondes acoustiques à l'origine de la formation de la goutte. L'augmentation de la viscosité demande donc une augmentation de l'amplitude  $V_{dwell}$  requise pour créer une goutte avec une vitesse donnée. Pour exemple, 2 expériences ont été réalisées sur un intervalle de température entre 0 et 25°C pour une fréquence de 2 kHz [5]: la première avec de l'isopropanol, une seconde avec un mélange aqueux (10% d'isopropanol). La figure III.8 montre l'évolution de la viscosité de ces 2 solutions avec la température. La température, et donc la viscosité (qui diminue avec la température), ont pour effet d'augmenter le poids des gouttes et leur vitesse à 2 kHz (Fig. III.9 et 10). Bien que la tension de surface ne dépende que faiblement de la température, la viscosité dépend sensiblement de la température. Ainsi, son effet peut être atténué en jouant sur la température du fluide.

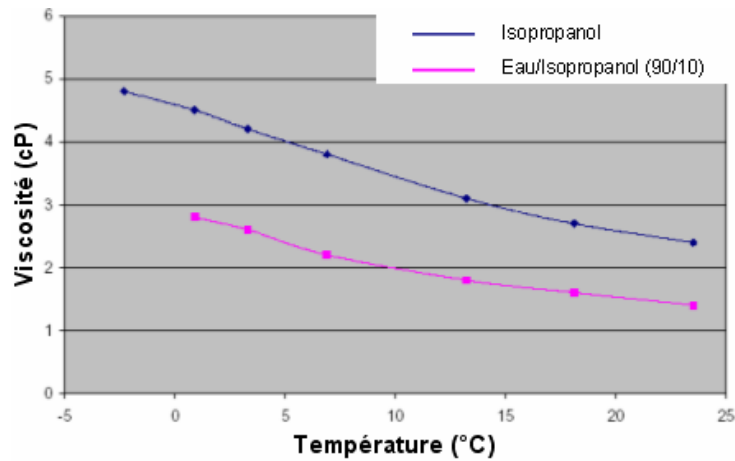


Fig . III.8 : Evolution de la viscosité en fonction de la température [5]

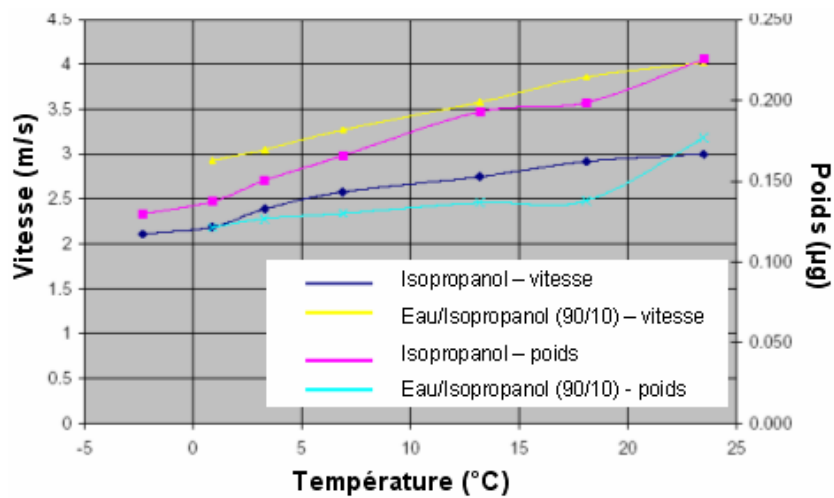


Fig. III.9 : Poids et vitesse de goutte à 2 kHz en fonction de la température [5]

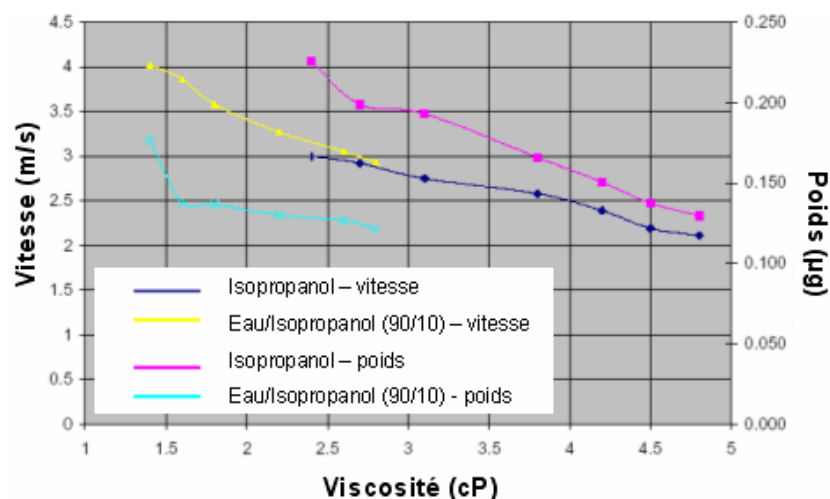


Fig. III.10 : Poids et vitesse de goutte à 2 kHz en fonction de la viscosité [5]

La viscosité de l'encre est donc un paramètre clef pour l'impression et doit être suffisamment basse. Pour une pression de commande constante  $\Delta P$ , générée par la contraction du tube lors de la déformation de l'élément piézoélectrique, la vitesse moyenne

de l'encre  $v$ , à travers le tube de longueur  $L$  et de diamètre  $d$ , décroît quand la viscosité de l'encre  $\eta$  augmente suivant la relation (1), tirée l'équation de Navier-Stokes [9] :

$$v = \frac{\Delta P d^2}{32 \eta L} \quad (1)$$

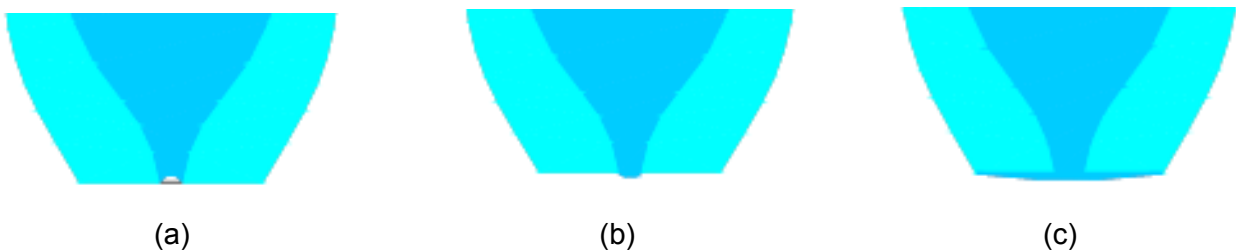
Ainsi, une encre avec une viscosité élevée possède une vitesse plus faible, et le moment associé à la goutte pourrait ne pas être suffisant pour surmonter la tension de surface à l'interface encre/air : aucune goutte ne peut être éjectée.

Dans la mesure de la viscosité, il est important de tenir compte de la valeur du taux de cisaillement. Le taux de cisaillement appliqué au fluide dans l'impression par jet est de  $10^5 \text{ s}^{-1}$ . Sachant que la majorité des encres ont un comportement rhéofluidifiant, i.e. leur viscosité diminue avec le taux de cisaillement, une viscosité mesurée à un taux de cisaillement plus faible ( $10^2$ - $10^3$ ) comprise dans l'intervalle de compatibilité de la tête, nous garantira la compatibilité de l'encre.

D'autre part, la viscosité a tendance à réduire les instabilités à l'origine de la formation de gouttes satellites.

#### b) Tension de surface

La tension de surface doit être suffisamment élevée pour maintenir l'encre dans la tête et lui éviter de goutter. Elle est responsable de la forme sphérique du fluide à l'extrémité de la buse d'éjection (ménisque) (Fig. III.11). Finalement, la mouillabilité de l'encre sur le matériau constituant la buse est très importante. Si l'encre mouille les parties externes de la buse, la formation d'un spray risque de se produire lors de l'impression [13] (Fig. III.11(c)). En général, on cherche à avoir un ménisque concave en jouant sur la pression, cela a tendance à améliorer la stabilité du jet et à réduire la fréquence de bouchage des têtes.



**Fig. III.11 : Ménisque concave (a), convexe (b), mouillage des parties externes de la buse [2]**

La tension de surface a un effet mineur sur l'amplitude  $V_{\text{dwell}}$  nécessaire. En effet, lorsque la tension de surface augmente, l'amplitude requise pour avoir une vitesse de goutte constante augmente. Une tension de surface très basse accroît les instabilités et la probabilité d'ingestion d'air, particulièrement pour des vitesses de goutte élevées.

#### **c) Pression de vapeur du solvant**

Une pression de vapeur faible du solvant est importante afin de limiter l'évaporation du solvant au niveau de la buse, et donc le bouchage des têtes. Cette pression de vapeur est d'autant plus faible que la température d'ébullition du solvant est grande. Une préoccupation majeure est le « problème de la première goutte », le bouchage de la tête par de l'encre partiellement sèche. Des solvants peu volatiles doivent être ajoutés à l'encre (5-10%) pour prévenir cet effet.

Nous verrons dans le §III.B.4 que la pression de vapeur a également un effet sur la topologie des motifs imprimés.

#### **d) Solubilité du matériau**

Le solvant choisi doit être un bon solvant du matériau que l'on souhaite imprimer : tout d'abord, pour assurer la stabilité de la solution, mais surtout, pour assurer une bonne solubilité du matériau à déposer. De fait, l'épaisseur déposée sera directement liée à la concentration initiale de l'encre, on cherche donc en général à concentrer l'encre au maximum. Cependant, il faut néanmoins être attentif à la fiabilité de l'impression, car une concentration trop élevée augmente la fréquence de bouchage de la tête. En raison de la faible fraction volumique en solvant, lors de son évaporation, on atteint plus rapidement une concentration critique de l'encre au niveau de l'orifice, et celui-ci se bouche.

La taille des motifs imprimés diminue avec la concentration de l'encre en polymère. Ce comportement résulte de la plus faible mobilité de la goutte sur le substrat pour des concentrations importantes en polymère. Ce mécanisme sera discuté plus en détails au §III.B.4.

## **2. Paramètres physiques**

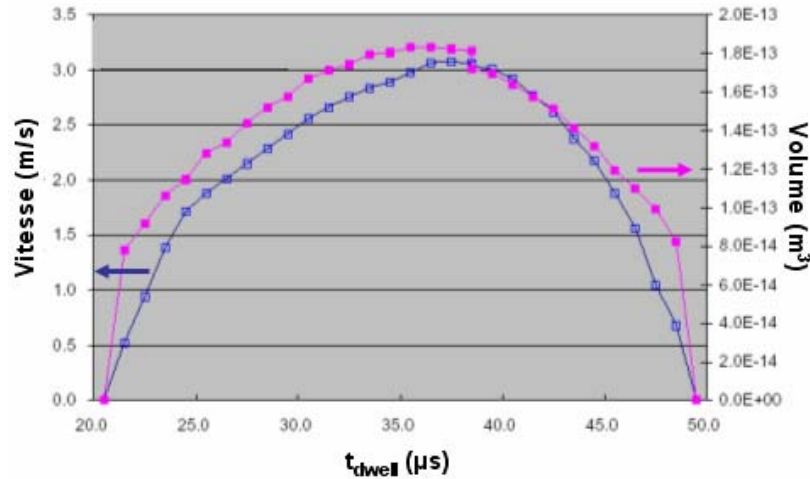
### **a) Forme d'onde du signal électrique de commande**

#### **(1) Effet de la durée d'impulsion**

Tout dispositif d'impression par jet de matière piézoélectrique présente des résonances acoustiques, ce qui implique l'existence d'une largeur optimale du signal. Cet optimum est défini par l'obtention d'une vitesse de goutte et/ou de masse la plus haute possible pour une amplitude donnée.

Pour montrer l'influence de la largeur d'une impulsion unipolaire, des essais avec un diamètre de buse de 71  $\mu\text{m}$  ont été réalisés avec du butyl carbitol (5,3 cP, 0.03 N/m) à 2 kHz [3]. La tension  $V_{\text{dwell}}$  est fixée à 67 V. La vitesse des gouttes et leur volume ont été mesurés en fonction de la largeur de l'impulsion, les temps de montée ( $t_{\text{rise}}$ ) et de descente ( $t_{\text{fall}}$ ) de la

tension étant respectivement 7 et 12,5  $\mu\text{s}$ . Sur la figure III.12, on observe une largeur optimale de l'impulsion électrique comprise entre 35 et 40  $\mu\text{s}$ , à laquelle la vitesse de la goutte et son volume présentent un maximum. La position de ce maximum ne varie pas avec l'amplitude du signal, mais se décale suivant les propriétés du fluide. Ce phénomène est relié à la vitesse des ondes acoustiques dans le fluide suivant ses propriétés viscoélastiques [15].



**Fig. III.12 : Effets de la durée de l'impulsion ( $t_{dwell}$ ) sur le volume et la vitesse de la goutte (butyl carbitol à 2 kHz) [3]**

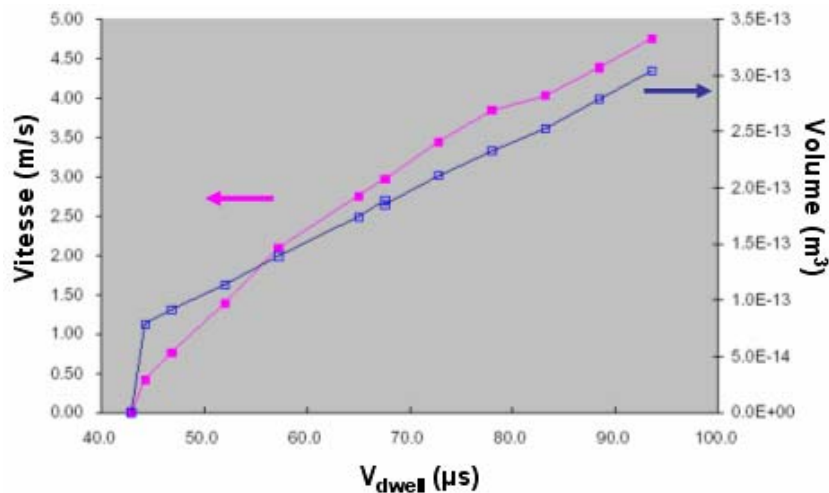
Expérimentalement, après optimisation de la forme d'onde, l'effet de  $t_{dwell}$  sur la largeur de lignes imprimées (en Pedott/Pss) a été étudié. Cette largeur de ligne contient à la fois la contribution de la vitesse de la goutte et de son volume. Tous les autres paramètres sont maintenus constants. La largeur de la ligne augmente jusqu'à 94  $\mu\text{m}$  pour  $t_{dwell}=30\mu\text{s}$ , puis diminue si l'on continue d'augmenter  $t_{dwell}$ . On passe donc par un optimum pour  $t_{dwell}=30\mu\text{s}$ .

### **(2) Effet de l'amplitude**

L'effet de l'amplitude  $V_{dwell}$  a été étudié dans les mêmes conditions que précédemment pour  $t_{dwell}$  [3]. Au-delà d'un seuil (Fig. III.13), le volume de la goutte augmente linéairement avec l'amplitude. Au dessus de 2 m/s, la vitesse varie également linéairement avec l'amplitude. Au delà d'une certaine valeur de tension, des gouttes satellites commencent à se former.

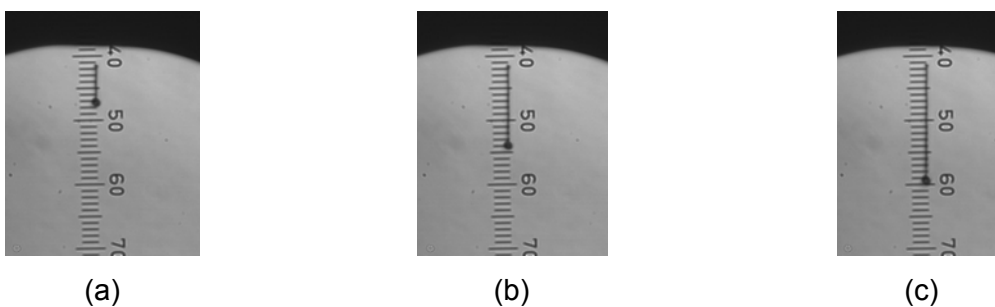
L'amplitude du signal détermine l'importance de la variation de volume induite par l'élément piézoélectrique. Puisque la déformation de l'élément piézoélectrique est proportionnelle au champ électrique appliqué, l'augmentation de l'amplitude du signal entraîne des variations de volume plus importantes sur la même échelle de temps, ainsi l'amplitude des ondes de pression induites et l'accélération du fluide seront plus élevées. Par conséquence, il existe une amplitude minimale requise pour l'éjection d'une goutte. Au

dessus de cette valeur critique, le volume et la vitesse des gouttes augmentent linéairement avec l'amplitude.



**Fig. III.13 : Effet de  $V_{dwell}$  sur le volume et la vitesse de la goutte (carbitol de butyle à 2 kHz) [3]**

A l'image de ce qui a été réalisé pour  $t_{dwell}$ , la largeur d'une ligne de Pedot/Pss a été mesurée pour différents  $V_{dwell}$ . La largeur de cette ligne augmente jusqu'à 119  $\mu m$  pour  $V_{dwell}=70V$ , toute augmentation supplémentaire de cette tension conduit à l'apparition de gouttes satellites. Nous observons également une augmentation de la vitesse et du volume de la goutte avec  $V_{dwell}$ . La figure III.14 montre la formation d'une « queue » de longueur croissante avec  $V_{dwell}$ . Cette « queue » est à l'origine de la formation des gouttes satellites. Pour un  $V_{dwell}=60V$ , elle est suffisamment courte pour être réabsorbée par la goutte principale, mais à partir de  $V_{dwell}=80V$ , elle atteint une longueur critique entraînant la formation de gouttes satellites.



**Fig. III.14 : Images stroboscopiques d'une goutte de Pedot/Pss pour différents  $V_{dwell}$  : 60 V (a), 80 V (b) et 100 V (c)**

### **b) Diamètre de la buse**

Pour examiner l'effet du diamètre de la buse sur les performances du dispositif, des diamètres différents (56 à 88  $\mu m$ ) ont été testés toujours avec le carbitol de butyle [4]. L'amplitude  $V_{dwell}$  requise pour chaque diamètre de manière à obtenir une vitesse de goutte de 4m/s à 2kHz est représentée sur la figure III.15. A l'exception d'un dispositif pour lequel



l'amplitude nécessaire est significativement plus élevée, en raison de différences de fabrication, l'amplitude requise augmente avec le diamètre. De fait, pour éjecter une goutte à une vitesse donnée, l'énergie à fournir au système est d'autant plus élevée que le volume de la goutte est grand, or ce volume est directement relié au diamètre de la buse.

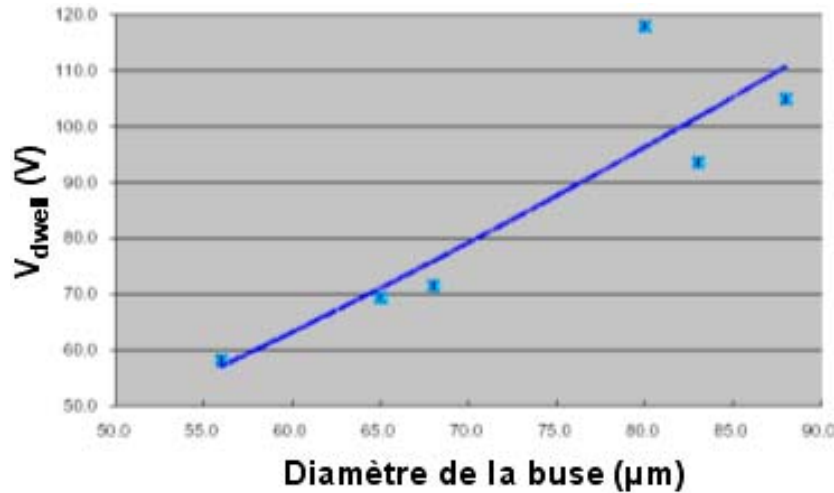


Fig. III.15 : Effet du diamètre de la buse sur l'amplitude  $V_{dwell}$  nécessaire à l'éjection d'une goutte avec une vitesse de 4 m/s à 2 kHz [4]

En maintenant l'amplitude constante, la vitesse de goutte et son volume ont été mesurés en fonction de la fréquence pour différents diamètres d'orifice [4]. On remarque la présence de fréquences de résonance pour le volume et la vitesse des gouttes (Fig. III.16 et 17), ces fréquences sont indépendantes du diamètre de buse. De plus, autour des fréquences de résonance, on remarque que l'amplitude des variations augmente avec le diamètre de l'orifice.

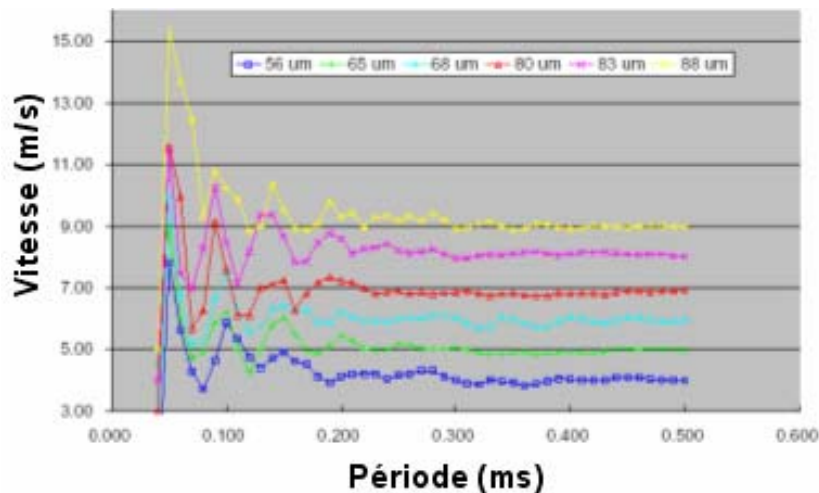


Fig. III.16 : Variations de la vitesse de la goutte en fonction de la période du signal de commande pour des orifices de différents diamètres [4]

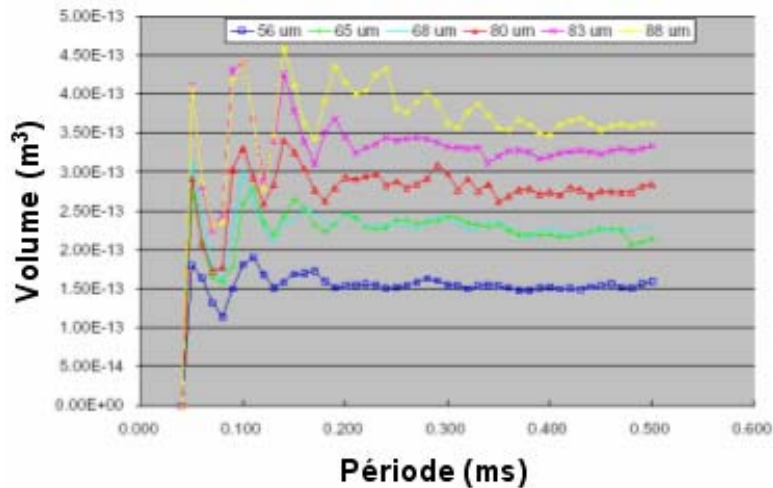


Fig. III.17 : Variations du volume de la goutte en fonction de la période du signal de commande pour des orifices de différents diamètres [4]

Lorsque que l'on fait varier la fréquence du signal de commande, on observe un comportement périodique de la vitesse de la goutte [15]. La période ne variant pas pour différents fluides, Reis et al. démontrent que cette réponse périodique de la tête d'impression est gouverné par le comportement acoustique propre à la tête [15].

### 3. Imprimabilité du substrat

L'imprimabilité d'un substrat représente sa capacité à produire une impression de qualité. Elle dépend donc des propriétés de ce substrat mais également de l'encre utilisée. On ne pourra qualifier l'imprimabilité d'un substrat que par rapport à une encre. Les paramètres du substrat influençant le séchage de l'encre sont déterminant pour définir l'imprimabilité de celui-ci : sa porosité, sa perméabilité, sa rugosité vont notamment définir son aptitude au mouillage relativement aux propriétés de l'encre (sa composition, sa viscosité, sa tension de surface, ...). D'autre part, l'impact et l'étalement d'une goutte sur un substrat sont des paramètres physiques importants pour le procédé d'impression par jet [6]. Ainsi, afin d'améliorer notamment la résolution et la topographie des motifs imprimés, il est important dans notre procédé d'impression par jet de comprendre les phénomènes mis en jeu lors de l'impact de la goutte sur une surface, la cinétique d'étalement et le séchage de la goutte. La mécanique des fluides associée à ces phénomènes est extrêmement complexe et ne fait pas l'objet de cette thèse. Néanmoins, afin d'interpréter nos résultats, nous allons donner les grands principes de ces phénomènes physiques.

#### a) Interactions Encre/Substrat : Phénomènes de mouillage

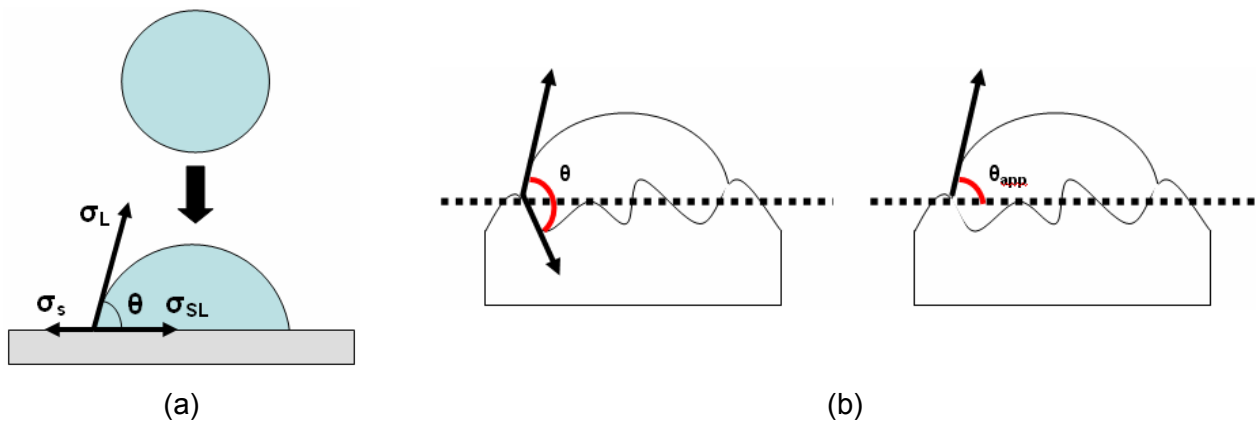
Le mouillage correspond à l'étalement d'un liquide déposé sans vitesse initiale sur un substrat. Il est quantifié par la mesure de l'angle de contact liquide/solide. Par unité de surface, l'énergie du support correspond à la tension interfaciale solide/air,  $\sigma_s$ , et celle du

support mouillé à la somme des tensions interfaciales solide/liquide,  $\sigma_{SL}$ , et liquide/air,  $\sigma_L$ . On en déduit ainsi le paramètre d'étalement  $S$  correspondant à la différence entre l'énergie de surface du support sec et celle du support mouillé par l'encre :  $S = \sigma_S - \sigma_{SL} - \sigma_L$  (2).

Si  $S$  est positif, le liquide s'étale complètement sur la surface, on parle de mouillage total. Si  $S$  est négatif, la goutte ne s'étale que partiellement. Les effets de pesanteur étant négligeables, elle adopte à l'équilibre une forme de calotte sphérique avec un angle de contact  $\theta$  avec le substrat (Fig.III.18(a)). Dans cette position, la somme des forces s'exerçant sur la ligne de contact triple solide/liquide/air est nulle. En projetant chaque tension interfaciale sur le plan du substrat, on obtient la relation de Young :  $\sigma_L \cos \theta = \sigma_S - \sigma_{SL}$  (3). Ce qui permet d'écrire le facteur d'étalement sous la forme  $S = \sigma_L (\cos \theta - 1)$  (4).

Le mouillage peut ainsi être défini par la valeur de l'angle de contact statique à l'équilibre, et on distingue plusieurs cas :

- $\theta = 0$ , le mouillage est total.
- $\theta < \pi/2$ , le liquide est qualifié de mouillant et le support est hydrophile si le solvant est aqueux.
- $\theta > \pi/2$ , le liquide est qualifié de non mouillant et le support est hydrophobe si le solvant est aqueux.



**Fig. III. 18 : représentation des tensions interfaciales mise en jeu lors du mouillage d'un substrat idéal avec un angle  $\theta$  (a), différence entre l'angle de contact intrinsèque et apparent (b)**

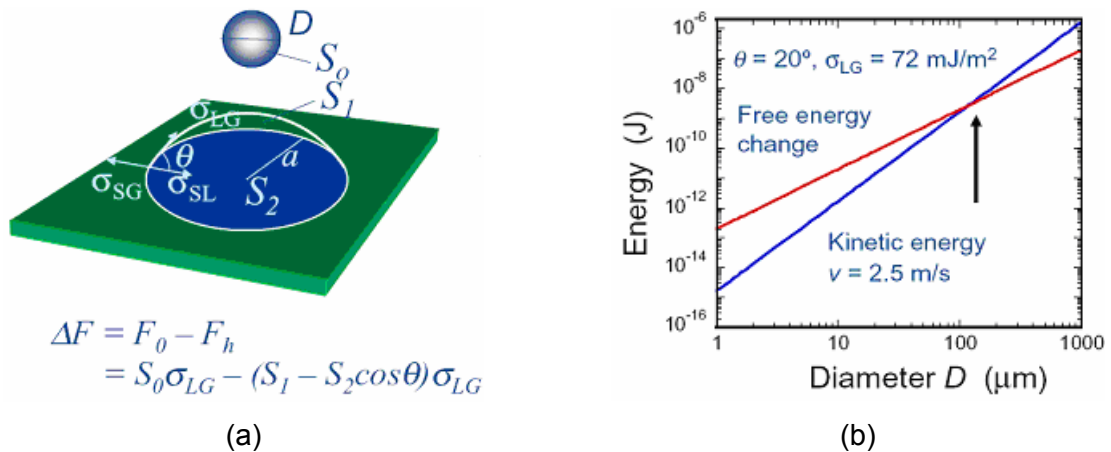
Sur une surface idéale, l'angle de contact est qualifié d'intrinsèque. Sur une surface réelle rugueuse, on n'observe plus un angle intrinsèque mais un angle apparent  $\theta_{app}$  (Fig. III.18(b)). Si on note  $r$  le rapport entre la surface réelle et l'aire apparente (projection de la surface réelle), alors la relation entre l'angle apparent  $\theta_{app}$  et l'angle intrinsèque  $\theta$  est donnée par la relation de Wenzel :  $\cos \theta_{app} = r \cos \theta$  (5). La rugosité modifie donc l'estimation du mouillage intrinsèque au substrat : si  $\theta < \pi/2$ , alors  $\theta_{app} < \theta$  ; si  $\theta > \pi/2$ , alors  $\theta_{app} > \theta$ . De la même manière, l'angle de contact apparent peut être modifié par des hétérogénéités de surface. Supposons que la surface soit composée de 2 espèces chimiques, avec 2 angles

de contacts intrinsèques distincts  $\theta_1$  et  $\theta_2$ , et notons  $f_1$  et  $f_2$  les fractions surfaciques des 2 espèces ( $f_1+f_2=1$ ). Dans ce cas l'angle de contact est donné par la loi de Cassie-Baxter ( $\theta_1 < \theta_{app} < \theta_2$ ) :  $\cos \theta_{app} = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2$  (6).

La nature chimique du substrat influence la taille des motifs. Si le substrat et l'encre présentent une nature hydrophile (cas du Pedot/Pss sur wafer silicium oxydé par exemple), la goutte s'étale immédiatement sur le substrat en raison des phénomènes de mouillage. Ainsi, il est important de contrôler ces phénomènes de mouillage pour contrôler la taille des motifs imprimés, un léger démouillage de l'encre sur un substrat est parfois préférable pour réduire la taille des motifs imprimés et améliorer la résolution. Néanmoins, cela pâtit très souvent sur la stabilité des lignes imprimées. Il faut alors compenser par une élévation de la température du substrat pour rétablir la stabilité de celles-ci (§III.B.3.c). Pour changer la nature chimique d'un substrat, et donc son énergie de surface, on peut réaliser différents traitements plasmas : par exemple, un plasma  $CF_4$  pourra rendre la surface traitée plus hydrophobe.

**b) Impact d'une goutte sur une surface**

La taille du motif imprimé dépend de la dynamique de l'impact de la goutte sur la surface [7]. En effet, en plus du mouillage, son énergie cinétique impacte sur l'importance de son étalement. Si l'énergie cinétique est trop grande par rapport à la variation d'énergie libre  $\Delta F$  due au mouillage (Fig.III.19.(a)), la goutte s'étale largement sur le substrat et le contrôle spatial de l'impression est difficile, voire impossible.



**Fig. III.19 : Différence d'énergie libre  $\Delta F$  d'une goutte de liquide avant et après mouillage d'une surface (a), comparaison des énergies libre et cinétique en fonction du diamètre (b)**

Néanmoins, lors de l'impact, pour un diamètre de goutte inférieur à 100  $\mu m$  avec un fluide présentant une tension interfaciale liquide/gaz  $\sigma_{LG}=72mJ/m^2$  (eau), la variation d'énergie libre  $\Delta F$  de la goutte due au mouillage avec un angle de 20° est supérieure à l'énergie cinétique pour une vitesse d'éjection de 2,5 m/s [8] (Fig. III.19 (b)). De plus, la variation d'énergie libre devient de plus en plus majoritaire lorsque le diamètre de la goutte

diminue. Pour l'impression par jet, cela indique que des résolutions plus élevées sont d'autant plus facile à atteindre que le diamètre de la goutte est faible (Fig. III.19 (b)). L'étalement de la goutte sur la surface est donc contrôlé principalement par les phénomènes de mouillage. Je fais cette hypothèse sachant que nous travaillerons principalement avec des gouttes d'un diamètre d'environ 50  $\mu\text{m}$ .

#### **c) Température du substrat**

Si le substrat est à température ambiante, on réduit les possibilités du système. En effet :

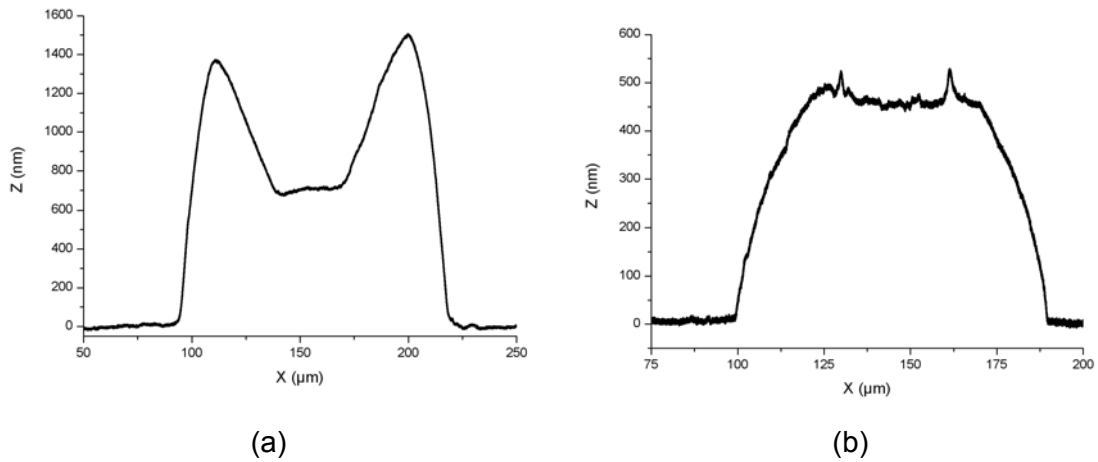
- la tension de surface entraîne un fluage de l'encre sur le substrat et une instabilité des motifs imprimés (étalement par capillarité, coalescence des gouttes, ...)
- impossibilité d'imprimer plusieurs couches rapidement

Lorsque l'on chauffe le substrat, ceci de manière à ce que le solvant contenu dans la goutte subisse une évaporation rapide, on réduit la taille du motif créé (largeur de la ligne) en réduisant l'étalement de la goutte. Ainsi, il existe plusieurs manières de réaliser une ligne.

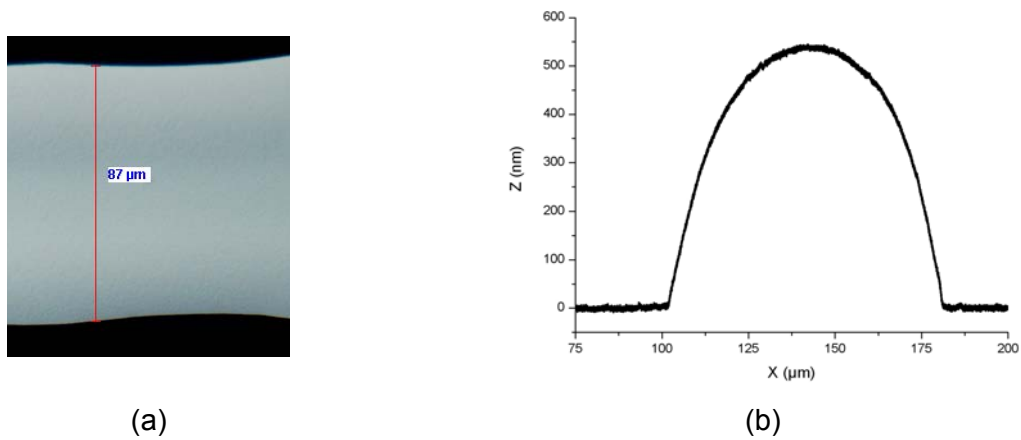
Une méthode, qui s'avère très souvent problématique, consiste à imprimer les gouttes avec un espacement égal à leur diamètre. Cela a pour but de limiter l'étalement de la goutte, et donc la largeur de la ligne, en réduisant la quantité de solvant apportée sur une surface donnée. De cette manière, les gouttes se touchent très légèrement de manière à assurer la continuité de la ligne, mais cette dernière reste inhomogène en largeur.

Après l'impact, l'étalement de la goutte et l'évaporation du solvant, on observe fréquemment que le motif imprimé présente une structure en anneau (je reviendrai sur ce phénomène appelé « coffee-ring » au §III.B.4). Ceci a pour désagréable conséquence de former des motifs rugueux (Fig. III.20(a)), qui conduisent, par exemple, dans le cas d'un matériau conducteur, à une résistance plus élevée que pour un motif lisse et bien défini. Le résultat sera donc une ligne très irrégulière sur laquelle il sera difficile de déposer de manière contrôlée des couches supplémentaires, et, de plus, très résistive.

Une solution pour réduire cet effet est d'accroître le taux d'évaporation du solvant sur le substrat. On peut le faire en augmentant la température du substrat. En effet, en augmentant la température jusqu'à 150°C, le solvant est évaporé presque instantanément réduisant l'effet « coffee-ring » (Fig. III.20(b)). La meilleure façon de réaliser des lignes uniformes est alors de se faire chevaucher les gouttes avec un espace inférieur au diamètre de celle-ci, ainsi, les gouttes successives remplissent l'anneau produit par la goutte précédente (Fig. III.21).



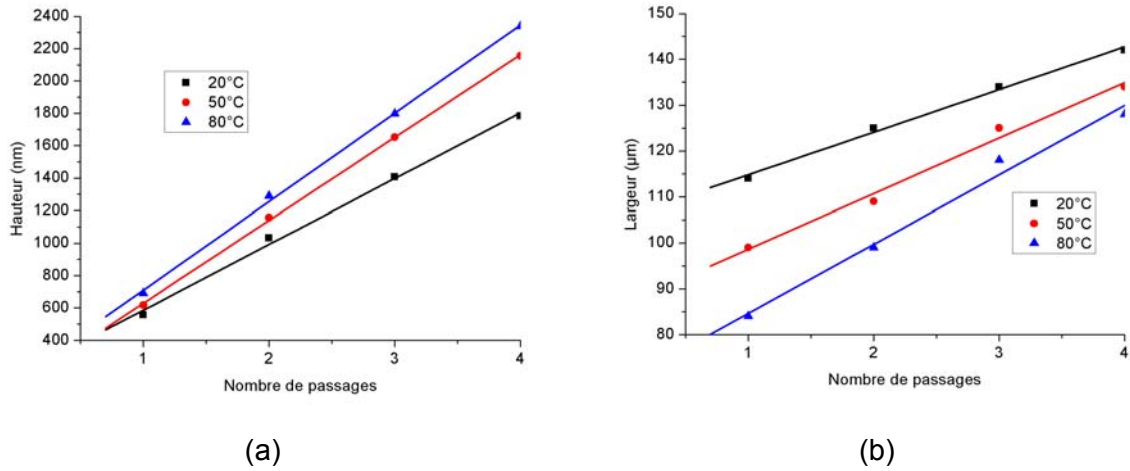
**Fig. III.20 : profil réalisé par profilométrie mécanique d'une ligne imprimée à base de nanoparticules d'argent à température ambiante (a), à 150 °C (b)**



**Fig. III.21 : microscopie (a) et profil (b) d'une ligne imprimée à base de nanoparticules d'argent**

Néanmoins, il reste un inconvénient dans l'utilisation de cette approche. En effet, pour conserver un bon contrôle du placement de la goutte, la distance substrat-tête doit typiquement être inférieure à 2 mm. Ainsi, le transfert de la chaleur vers la tête va entraîner une évaporation du solvant au niveau de l'orifice augmentant la probabilité de boucher partiellement ou totalement l'orifice. Pour limiter ce problème, on utilise des solvants avec un point d'ébullition plus élevé.

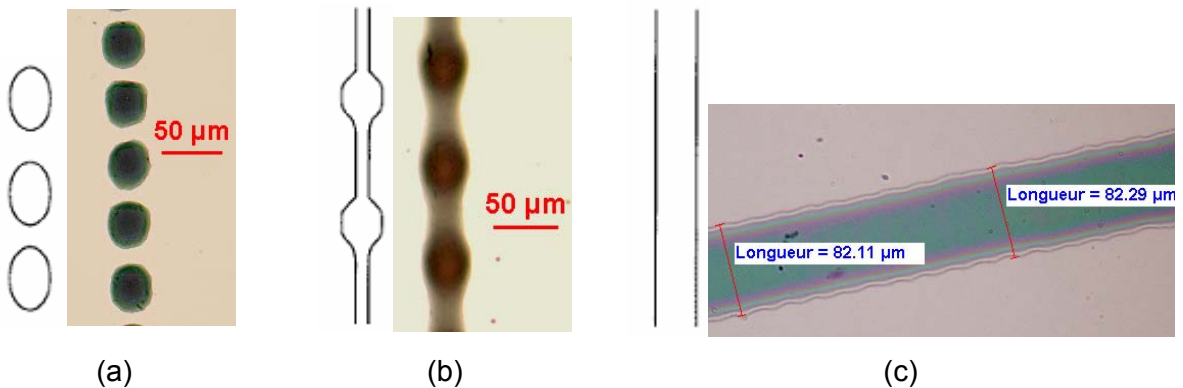
Pour créer des lignes plus épaisses, afin, par exemple, de diminuer la résistance d'une ligne conductrice, on superpose les lignes les unes sur les autres. L'épaisseur et la largeur augmente linéairement avec le nombre de passages (Fig. III.22), mais le contrôle de la géométrie de la ligne peut se faire grâce à la température.



**Fig. III.22 : Epaisseur (a) et largeur (b) d'une ligne imprimée de Pedot/Pss (Baytron P) en fonction du nombre de passages pour différentes températures de substrat (espace entre gouttes de 25 μm)**

En effet, plus la température est élevée, plus le rapport hauteur/largeur de la ligne est élevé (Fig. III.22). L'épaisseur des lignes imprimées peut donc être contrôlée par la concentration de l'encre ainsi que le nombre de passages.

En fonction du substrat et des conditions de dépôt, une encre peut entraîner des instabilités dans l'impression des lignes. La ligne peut se rompre en formant des îlots isolés ou présenter des renflements (Fig. III.23(a,b)). Idéalement, on cherche à obtenir des lignes stables (Fig. III.23(c)). L'encre utilisée est le Pedot/Pss (Baytron P) formant une dispersion de sphères de polymère dans l'eau. La tension de surface est de  $0,07 \text{ Nm}^{-1}$ .

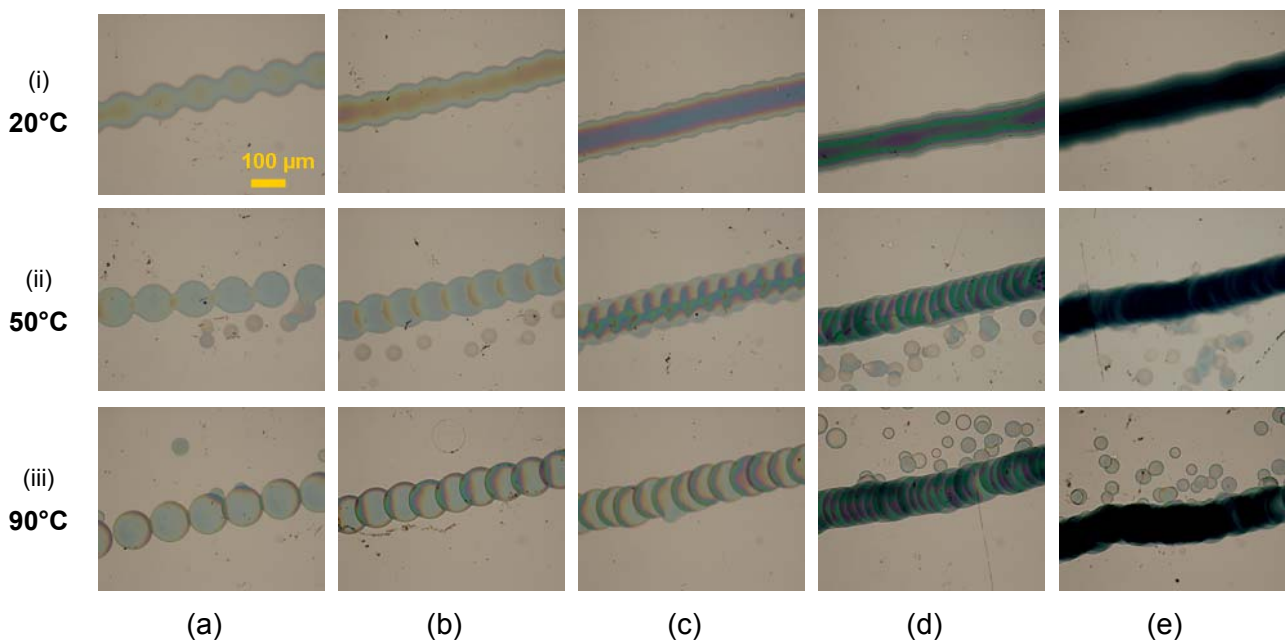


**Fig. III.23 : différentes morphologie et instabilités observées dans une ligne imprimée : la ligne se rompt en îlots gouttes isolées (a), la ligne présente des renflements (b), ligne stable (c)**

Après optimisation de la forme du signal de commande, le paramètre étudié est l'intervalle  $\Delta x$  entre les gouttes utilisé pour la réalisation de ligne. De plus, nous allons étudier la formation de ces instabilités en fonction de l'hydrophobicité du substrat. Le premier substrat étudié est un wafer de silicium oxydé avec un angle de contact de  $\theta = 31^\circ$ , le second est le même substrat après fonctionnalisation avec une monocouche auto-assemblée (self-assembled monolayers, SAM) d'octadecyltrichlorosilane (OTS). Ce traitement augmente l'angle de contact,  $\theta = 108^\circ$ .

**(1) Substrat hydrophile**

J'ai démontré que la taille des motifs dépend de la température du substrat, car des températures plus élevées conduisent à un étalement moins important de la goutte sur le substrat, mais, le pas, distance entre les gouttes, est un autre paramètre influençant la morphologie de la ligne (Fig. III.24). Sur un substrat hydrophile, lorsque les gouttes sont imprimées avec un intervalle  $\Delta x$  supérieur au diamètre du motif imprimé après impact de la goutte sur le substrat, ces motifs restent isolés (a). Lorsque  $\Delta x$  décroît, les gouttes individuelles fusionnent pour former une ligne. En réduisant  $\Delta x$ , de façon à ce que 2 gouttes adjacentes se chevauchent (b), les gouttes adjacentes fusionnent formant une chaîne avec un diamètre supérieur par rapport à (a). La continuité de la ligne semble assurée mais celle-ci reste très inhomogène. Une réduction supplémentaire de  $\Delta x$  (un quart du diamètre de la goutte) donne lieu à une ligne droite bien définie et homogène (c). Une réduction en dessous de  $40 \mu\text{m}$  n'apporte aucune amélioration significative (d), en particulier à basse température cela dégrade la linéarité de la ligne et à tendance à accroître sa largeur.

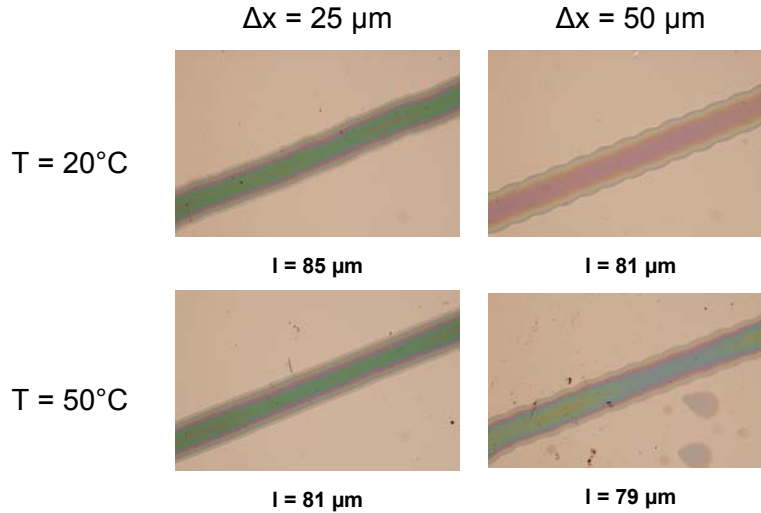


**Fig. III.24 : Effet de la distance entre gouttes sur la morphologie des lignes pour différentes températures de substrat (température ambiante 20°C (i), 50°C (ii), 90°C (iii)) : 100  $\mu\text{m}$  (a), 75  $\mu\text{m}$ (b), 50  $\mu\text{m}$  (c), 25 $\mu\text{m}$  (d) et 10  $\mu\text{m}$  (e) (images au microscope optique x50)**

Sur la figure III.24, on met en évidence, en plus du pas  $\Delta x$ , l'effet de la température du substrat sur la morphologie de la ligne. Si les gouttes sont déposées à température ambiante avec un chevauchement, elles fusionnent (Fig. III.24(i)). Lorsque l'on augmente la température (Fig. III.24(iii)), 2 gouttes se chevauchant n'interagissent plus, en raison de l'évaporation très rapide du solvant. Pour une température intermédiaire, on observe une fusion partielle des gouttes se chevauchant (Fig. III.24(ii)), mais celle-ci reste incomplète car



le solvant s'évapore trop rapidement. L'enjeu consiste à trouver le bon compromis entre ces 2 phénomènes. Avec un certain pas (taux de recouvrement) et une certaine température, les gouttes commencent à fusionner mais sèchent rapidement évitant alors un fluage trop important. On obtient alors un dépôt en forme de ligne rectiligne bien définie et stable (Fig. III.25). La largeur de la ligne croît lorsque le pas  $\Delta x$  et/ou la température diminu(ent).



**Fig. III.25 : Morphologie et largeur de lignes stables imprimées sur hydrophile suivant le pas  $\Delta x$  et la température**

### **(2) Substrat hydrophobe**

Les gouttes imprimées avec un intervalle inférieur au diamètre individuel d'une goutte ne forment pas une ligne stable mais une ligne discontinue de motifs individuels séparés par un intervalle  $\lambda$ , i.e. le liquide « démouille » le substrat (Fig. III.26). Ainsi, chaque motif contient l'équivalent de plusieurs gouttes. On observe que la longueur caractéristique entre ces gouttes (assimilable à une longueur d'onde),  $\lambda$ , augmente lorsque  $\Delta x$  diminue (Fig. III.26). Cette instabilité a été observée par Schiaffino et Sonin (1997), pour de l'eau imprimée sur un substrat de Plexiglas [24]. Cette instabilité est décrite théoriquement par une condition au limite avec un angle de contact constant [24][25]. La longueur d'onde de l'instabilité  $\lambda$  varie avec l'inverse de la racine carrée de l'intervalle  $\Delta x$ , ce qui se vérifie relativement bien

avec l'expérience [23] (Fig. III.26(d)) :  $\lambda = \frac{1}{0,15} \sqrt{\frac{2V}{\pi\Delta x}}$  (7), où  $V$  est le volume de la goutte.

Expérimentalement, lorsque  $\Delta x$  est inférieur à une valeur critique ( $\Delta x_c \sim 80 \mu\text{m}$ ), la ligne devient instable, i.e. des renflements se forment sur la ligne (Fig. III. 23(b)). A noter, lorsque la ligne est stable ( $\Delta x \sim \Delta x_c$ ), la largeur de la ligne est égale au diamètre d'une goutte isolée.

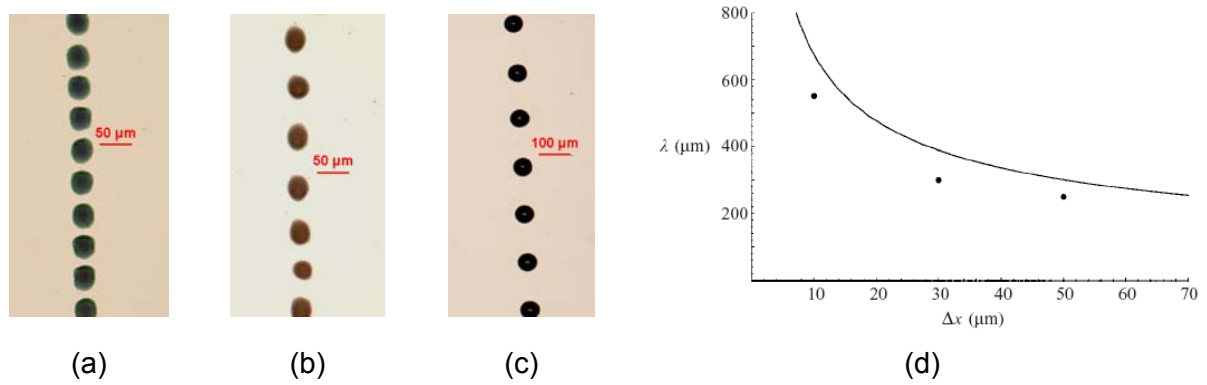


Fig. III.26 : Augmentation de la longueur d'onde de l'instabilité  $\lambda$  lorsque  $\Delta x$  diminue (75  $\mu\text{m}$  (a), 50  $\mu\text{m}$  (b), 25  $\mu\text{m}$  (c)),  $\lambda$  en fonction de  $\Delta x$  [23] et comparaison à la formule de Schiaffino et Sonin [24] en trait plein (d)

Au début de chaque ligne, il se forme toujours un renflement (Fig. III.27), celui-ci pompe le liquide du reste de la ligne. Afin de contourner ce phénomène, lorsque nous imprimons avec un intervalle le plus petit possible les électrodes source et drain d'un transistor, nous inversons la direction d'impression d'une électrode à l'autre (Fig. III.27).

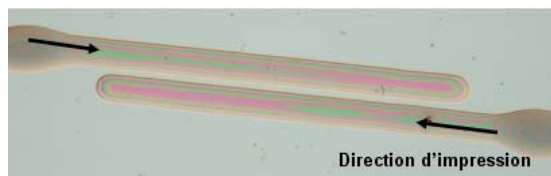


Fig. III.27 : Renflement en début de ligne lors de l'impression sur un substrat hydrophobe

Pour l'impression de Pedot/Pss sur de la silice hydrophobe, fonctionnalisée avec un silane, on utilise l'effet de la température du substrat pour réduire les instabilités (Fig. III.28). Pour des températures basses (Fig.28(a,b)), les gouttes ont tendance à fusionner avant l'évaporation complète du solvant et on retrouve des instabilités. En augmentant la température (Fig.28(c,d)), on augmente le taux d'évaporation du solvant et on améliore la qualité de la ligne. Néanmoins, en approchant de la température d'ébullition du solvant, on a alors des projections de l'encre et une perte de la qualité de la ligne. De plus, les problèmes de bouchage de la tête deviennent fréquents.

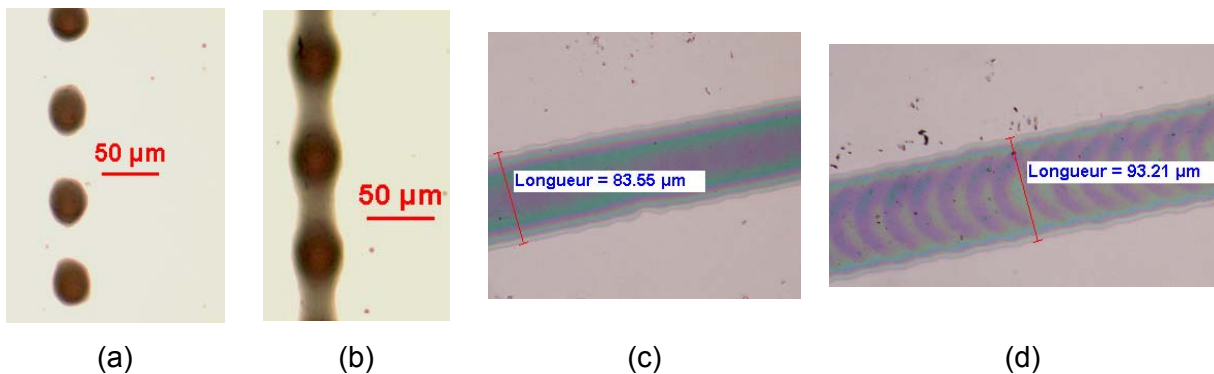


Fig. III.28 : Effet de la température sur la morphologie des lignes imprimées sur un substrat hydrophobe : instabilités à 20°C (a) et 40°C (b), apparition de lignes stables à 70°C (c) et 90°C (d)

## 4. Effet « coffee-ring »

### a) Observations expérimentales

L'uniformité en épaisseur du motif imprimé dépend de la formulation de l'encre. Malheureusement, le plus souvent, le motif imprimé présente une structure en anneau (Fig. III.20(a) et 29), bien connu sous le nom d'effet « coffee-ring », « coffee-stain » ou « donut » [10].

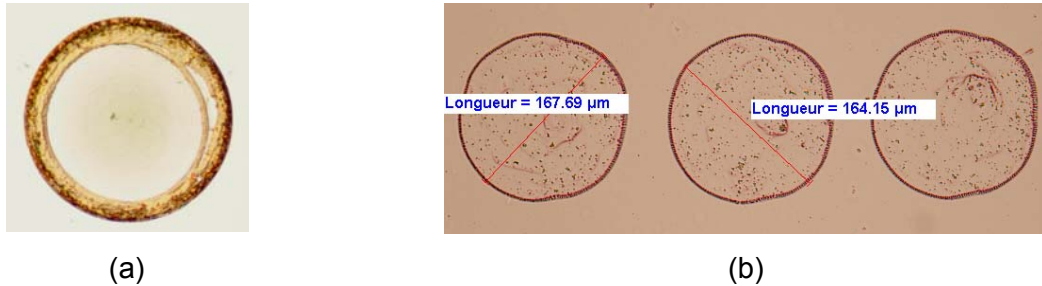


Fig. III.29 : Représentation de l'effet « coffee-ring » : encre à base de nanofils d'or (a), de polymère semi-conducteur (b)

De fait, la matière se retrouve principalement sur la périphérie du motif plutôt qu'au centre. Puisque le procédé d'impression par jet requiert de basses viscosités (typiquement 1-10 mPa.s), les matériaux sont déposés à partir de solution diluée et souvent, lors du séchage de la goutte, le solide se dépose essentiellement en forme d'anneau, avec un périmètre égal à celui de la goutte avant séchage.

### b) Origine

La formation de cette anneau est dûe à l'action combinée i) du taux d'évaporation du solvant plus élevé sur le bord de la goutte et ii) le blocage de la ligne de contact en raison d'irrégularités de surface et de la déposition de solide (« self-pinning ») [17][18][19].

Pour une goutte liquide ayant un angle de contact  $\theta < \pi/2$  (liquide mouillant), le flux de solvant (et de soluté)  $J(r)$  au point  $r$  est proportionnel à  $(R-r)^{-\lambda}$ , où  $R$  est le rayon et  $\lambda = (\pi - 2\theta)(2\pi - 2\theta)$ . En s'approchant du périmètre ( $r$  augmente),  $J(r)$  augmente. En raison d'irrégularités de surface notamment, la ligne de contact encre/substrat au périmètre est fixe. Pour compenser l'évaporation plus rapide, un flux d'encre, et donc de soluté, s'établit du centre vers le bord de la goutte (Fig. III.30). Comme la vitesse de ce flux est supérieure à la vitesse de diffusion, lorsque l'évaporation du solvant est terminée, la majeure partie du soluté se retrouve près du périmètre et forme un anneau [10,11]. Il est à noter que ce mécanisme est vrai uniquement pour un couple encre/substrat avec un angle de contact  $\theta < \pi/2$ .

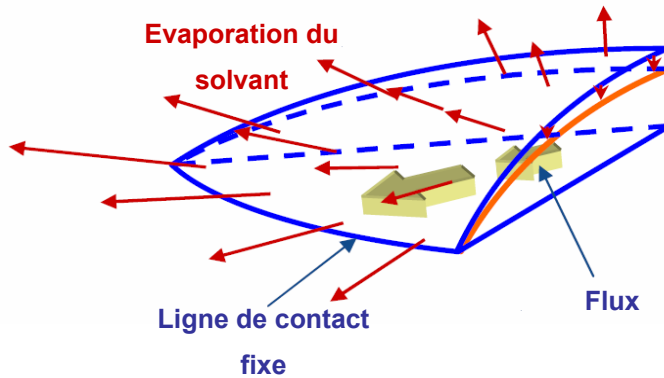


Fig. III.30 : Représentation des phénomènes expliquant l'effet « coffee stain » lors du séchage de la goutte pour un angle de contact  $\theta < \pi/2$

Pour un substrat très hydrophobe  $\theta > \pi/2$ , le blocage de la ligne de contact peut être écarté. En effet, dans ce cas, comme la goutte tente toujours d'adopter la forme qui minimise sa surface de contact et son énergie, la ligne de contact se déplace plus ou moins librement vers le centre au fur et à mesure de l'évaporation du solvant. Si la ligne de contact bouge relativement vite, la goutte n'a pas le temps d'atteindre l'équilibre et la concentration de la solution est plus élevée autour du périmètre qu'au centre de celle-ci. A partir d'une concentration critique au bord, la solution devient trop visqueuse et la ligne de contact perd sa mobilité, définissant la forme et la distribution du soluté de la structure sèche finale. Cela peut aussi conduire à un effet « coffee stain » puisque le bord de la goutte contient tout le soluté situé initialement dans les zones en dehors de l'anneau final.

Ce mécanisme explique la relation observée entre la taille des motifs et la concentration de l'encre sur un substrat hydrophobe. Les encres diluées requièrent plus de temps pour arriver à la concentration critique qui fixe la ligne de contact, et la goutte se concentre plus vers le centre que dans le cas d'une encre plus concentrée. Il en résulte un motif plus petit.

C'est donc le caractère hydrophile/hydrophobe du substrat par rapport à l'encre utilisée, i.e. la valeur de l'angle de contact qui va définir quel mécanisme est prédominant. Les applications requièrent des motifs bien définis et uniformes, c'est pourquoi l'élimination de l'effet « coffee-ring » est particulièrement critique.

### c) Solutions

Une des clefs dans la formation de la structure « coffee stain » est la rétraction plus lente de la ligne de contact, parfois bloquée, comparée à l'évaporation du solvant sur le bord. Cette différence devrait être réduite en réduisant la vitesse d'évaporation du solvant, procurant à la ligne de contact un temps suffisant pour se rétracter.

Pour réduire, voire éliminer cet effet, un solvant avec une température d'ébullition élevée doit être utilisé, ceci pour réduire sa vitesse d'évaporation. Une approche consiste à

mélanger 2 solvants [12] : un avec une température d'évaporation la plus élevée possible (même si ce n'est pas un bon solvant du soluté, dans ce cas on réduira sa proportion) et un très bon solvant du soluté (même si sa température d'ébullition est faible). Lors de l'évaporation rapide du solvant le plus volatil, le second se concentre graduellement, et sa lente évaporation, en raison de sa pression de vapeur très basse, au niveau du bord de la goutte permet de maintenir une concentration constante sur l'ensemble de la goutte (Flux de Marangoni). De plus, comme discuté précédemment, la ligne de contact encre/substrat a dans ce cas suffisamment de temps pour se déplacer durant l'évaporation lente du solvant avec la pression de vapeur basse : le « démouillage » est facilité, à condition que la surface soit suffisamment hydrophobe.

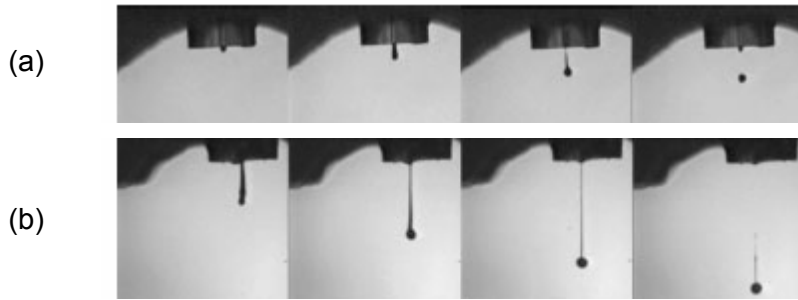
Il est probable qu'un recuit à l'étuve soit nécessaire pour éliminer complètement ce solvant, dans ce cas il faudra évidemment augmenter lentement la température, sous peine de revoir surgir l'effet « coffee stain ».

#### **d) Flux de Marangoni**

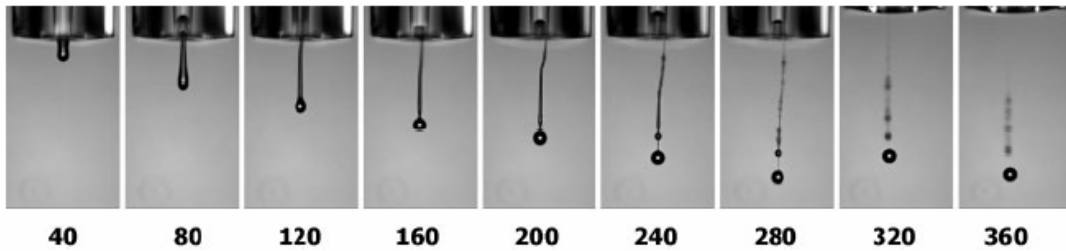
Durant l'évaporation, la qualité du solvant décroît et le polymère précipite [20], car la proportion du bon solvant diminue. De plus, la fraction de solvant avec une température d'ébullition élevée est plus élevée au niveau de la ligne de contact qu'au centre, en raison de l'évaporation plus rapide du solvant avec la faible température d'ébullition à cet endroit. En conséquence, le taux d'évaporation au niveau de la ligne de contact diminue et un gradient de tension de surface s'établit. Un flux va être induit des régions où la tension de surface est basse vers celles où elle est élevée lorsque le nombre de Marangoni  $M = \Delta\gamma L / \eta D$  est suffisamment élevé [21],  $\Delta\gamma$  est la différence de tension de surface, L la longueur,  $\eta$  la viscosité et D le coefficient de diffusion. En utilisant un solvant avec un point d'ébullition élevé et un avec un point d'ébullition faible,  $\Delta\gamma$  est relativement élevée, ce qui donne un nombre de Marangoni élevé ( $M=10^6$  pour un mélange acétate d'éthyle et acétophénone [16]). Cela montre que même un très faible gradient de concentration sera suffisant pour causer un flux de Marangoni, qui homogénéisera la goutte et réduira le gradient de concentration depuis la ligne de contact vers le centre [22].

### **5. Cas particulier des encres à base de polymères**

L'addition de polymère de poids moléculaire élevé influence l'imprimabilité par jet. L'effet se traduit par un filament de fluide qui connecte la goutte et la tête (Fig. III.31). Lors de l'impression d'une solution polymère, la goutte reste attachée à la buse par un filament. La désintégration de ce filament entraîne la formation de gouttes satellites (Fig. III.32).



**Fig. III.31 : images stroboscopiques de la goutte pour un fluide newtonien (a) et l'effet de l'ajout d'un polymère de haut poids moléculaire (b)**



**Fig. III.32 : Série d'images montrant l'éjection de la goutte en fonction du temps ( $\mu\text{s}$ ) d'une encre à base de polystyrène ( $M_n=80\,000$ ,  $M_w=282\,000$ ) dans l'acétophenone [26]**

Au dessus d'un poids moléculaire critique, la longueur du filament augmente et la goutte ne se sépare pas de la tête. L'imprimabilité par jet de matière est corrélée aux propriétés rhéologiques de l'encre contenant le polymère, mais aussi à la structure de ce polymère, son poids moléculaire  $M_w$  et sa concentration [14]. L'imprimabilité d'une solution polymère diminue fortement avec  $M_w$  et la concentration [26].

Pour les fluides newtoniens (solvants purs, par exemple), l'amplitude requise à l'éjection d'une goutte à une vitesse donnée augmente linéairement avec la viscosité du fluide (§III.B.2). Cela indique que la dissipation visqueuse est le facteur limitant l'imprimabilité des fluides newtonien. Pour les solutions polymères, le comportement viscoélastique est beaucoup plus complexe. De Gans et al. ont évalué la fraction massique maximale de polymère,  $\Phi_{m,max}$ , qui pouvait être imprimée en fonction du poids moléculaire  $M_w$  pour des standards polystyrène [26]. Pour des poids moléculaires supérieur à  $5 \cdot 10^5$ ,  $\Phi_{m,max}$  décroît quand  $M_w$  augmente avec une loi en puissance  $\Phi_{m,max} \propto M_w^{-2,14}$ .

## 6. Bilan

Pour une tête d'impression donnée, les paramètres d'impression constituent un ensemble propre à chaque couple encre/substrat : par exemple, la forme d'onde est propre à l'encre utilisée, alors que la température du substrat et le pas de l'impression sont en lien aussi bien avec le substrat qu'avec l'encre.

Trois principaux facteurs influent sur la résolution de la ligne : la taille de la goutte, son étalement sur le substrat et l'interaction/convolution entre gouttes voisines. Le taux

d'évaporation du solvant, la viscosité et la tension de surface affectent à la fois l'éjection de la goutte et l'interaction sur le substrat.

Nous avons mis en évidence le grand nombre de paramètres mis en jeu dans le procédé d'impression, cela afin de contrôler au mieux la qualité de nos impressions (homogénéité des motifs, épaisseur, résolution, ...). Lors de l'impression, il est possible de jouer sur certains d'entre eux pour réaliser l'impression désirée, néanmoins certains sont inhérents à l'encre ou au substrat utilisés (nature hydrophile ou hydrophobe, ...), et, dans ce cas, il faut compenser sur d'autres paramètres où le degré de liberté est un plus important (température, fonctionnalisation de surface du substrat pour changer sa nature hydrophile ou hydrophobe, ...).

Le challenge est d'obtenir des motifs bien définis et uniformes à partir de solution diluées : élimination du « coffee-ring effect ». Le comportement de la ligne de contact de la goutte imprimée (figée ou non), suivant le choix du solvant, est le facteur déterminant la forme finale du dépôt [16], L'ajout d'un solvant non-volatil à une solution de polymère dans un solvant volatil change la forme du dépôt d'une forme en anneau à une forme plus uniforme.

**BIBLIOGRAPHIE III**

- [1] <http://www.microfab.com/>
- [2] [http://www.microfab.com/equipment/manuals\\_forms/MJ-AT\\_Manual.pdf](http://www.microfab.com/equipment/manuals_forms/MJ-AT_Manual.pdf)
- [3] <http://www.microfab.com/equipment/technotes/technote99-03.pdf>
- [4] <http://www.microfab.com/equipment/technotes/technote99-04.pdf>
- [5] <http://www.microfab.com/equipment/technotes/technote99-02.pdf>
- [6] H. Park, W. W. Carr, J. Zhu, J.F. Morris, Fluid mechanics and Transport Phenomena, AIChE Journal, 49, 10, 2461 (2003)
- [7] S.E. Bechtel, D.B. Bogy, F.E. Talke, IBM J. Res. Develop., 25, 6 (1981)
- [8] T. Kugler, Printed Electronics 2005, Cambridge UK, 19-21 April (2005)
- [9] G.K. Batchelor, An Introduction to Fluid Dynamics, Cambridge University Press, UK (1967)
- [10] R.D. Deegan, O. Bakajin, T.F. Dupont, G. Huber, S.R. Nagel, T.A. Witten, Nature, 389, 827 (1997)
- [11] R.D. Deegan, O. Bakajin, T.F. Dupont, G. Huber, S.R. Nagel, T.A. Witten, Phys. Rev. E. 62, 756 (2000)
- [12] S. Zhang, Z. Liang, Q. Wang, Q.M. Zhang, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 889, 02.3
- [13] B.-J. de Gans, P.C. Duineveld, U.S. Schubert, Adv. Mater., 16, 3, 203 (2004)
- [14] Y. Christanti, L.M. Walker, J. Rheol. 46, 733 (2002)
- [15] N. Reis, C. Ainsley, B. Derby, J. of Appl. Phys., 97, 094903 (2005)
- [16] B.-J. de Gans, U.S. Schubert, 20, 7789 (2004)
- [17] R.D. Deegan, O. Bakajin, T.F. Dupont, G. Huber, S.R. Nagel, T.A. Witten, Nature, 389, 827 (1997)
- [18] R.D. Deegan, O. Bakajin, T.F. Dupont, G. Huber, S.R. Nagel, T.A. Witten, Phys. Rev. E. 62, 756 (2000)
- [19] R.D. Deegan, Phys. Rev. E, 61, 475 (2000)
- [20] P.J. Lyon, J.C. Carter, J.C. Bright, M. Cacheiro, WO Patent 02/069119 A1 (2002)
- [21] D. Pesach, A. Marmur, Langmuir, 3, 519 (1987)
- [22] P. Takhistov, H.-C. Chang, Ind. Eng. Chem. Res., 41, 6256 (2002)
- [23] P.C. Duineveld, J. Fluid Mech., 477, 175 (2003)
- [24] S. Schiaffino, A.A. Sonin, J. Fluid Mech., 343, 95 (1997)
- [25] S.H. Davis, J. Fluid Mech., 98, 225 (1980)
- [26] B.-J. de Gans, E. Kazancioglu, W.Meyer, U.S. Schubert, Macromol. Rapid. Commun., 25, 292 (2004)



## **CHAPITRE IV**

---

# **CHOIX DES MATÉRIAUX & FORMULATION DES ENCRES**

---

<b>A. CONDUCTEURS .....</b>	<b>129</b>
1. <i>Polymères conducteurs</i> .....	129
2. <i>Conducteurs métalliques</i> .....	130
a) <i>Précurseurs organométalliques</i> .....	131
b) <i>Nanoparticules</i> .....	131
3. <i>Caractérisation électrique de lignes imprimées</i> .....	134
<b>B. SEMI-CONDUCTEURS.....</b>	<b>135</b>
1. <i>Polymères conjugués</i> .....	136
a) <i>Caractérisation des candidats potentiels</i> .....	136
(1) <i>Poly(9,9-dioctylfluorène-co-bithiophène) (F8T2)</i> .....	136
(2) <i>Poly(3-hexylthiophène) régiorégulier (rr-P3HT)</i> .....	137
(3) <i>Poly(3,3''-didodecylquarterthiophène) (PQT12)</i> .....	137
b) <i>Choix</i> .....	138
c) <i>Formulation des encres</i> .....	138
2. <i>Oligomères</i> .....	140
3. <i>Semi-conducteurs inorganiques</i> .....	141
<b>C. BILAN .....</b>	<b>141</b>

L'objectif de ce chapitre est i) de sélectionner des matériaux conducteurs et semi-conducteurs qui seront mis en œuvre sur notre plateforme d'impression par jet, ii) de formuler les encres sur la base des matériaux choisis, les caractériser et définir les paramètres d'impression optimaux.

### A. Conducteurs

L'ensemble des dispositifs imprimés, en particulier le transistor, requiert la réalisation d'électrodes et/ou d'interconnexions. Les électrodes doivent satisfaire un certain nombre de conditions, en particulier une faible résistivité, une stabilité chimique, un travail de sortie approprié (i.e. l'énergie requise par un électron pour s'extraire) pour l'injection des charges dans le SCO, ... Les matériaux conducteurs imprimables étudiés se divisent en 2 catégories : les polymères conducteurs et ceux à base de métaux. Le challenge majeur est l'obtention d'un matériau imprimé avec une conductivité élevée pour des post-traitements à des températures les plus basses possibles.

#### 1. Polymères conducteurs

Le poly(3,4-ethylenedioxythiophène) (Pedot) est un polymère conjugué avec un faible gap (1,5-1,6 eV). Son travail de sortie à hauteur de 5,2eV en fait un bon candidat pour la réalisation de S&D dans le transistor. Le dopant utilisé est le poly(4-styrenesulfonate) (Pss). Différentes dispersions du Pedot/Pss (Fig. IV.1) dans différents solvants (eau, alcools, ...) sont disponibles commercialement. Elles présentent toutes une excellente stabilité.

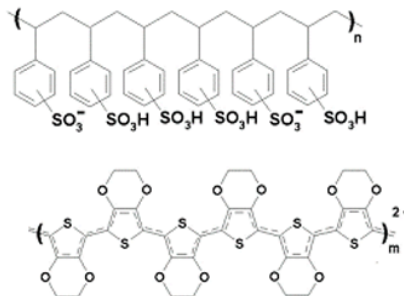


Fig. IV.1 : Structure chimique du Pedot et de son dopant le Pss

Nous avons étudié 3 formulations de Pedot/Pss de la société H.C. Starck avec différentes résistivités (données du fournisseur) :

- Baytron P, la formulation standard ( $\rho \sim 1 \Omega \cdot \text{cm}$ )
- Baytron P AG, permettant d'obtenir des films plus conducteurs ( $\rho = 0,1-0,2 \Omega \cdot \text{cm}$ )
- Baytron P Jet HC, une formulation développée spécialement pour le jet de matière ( $\rho=0,01-0,02 \Omega \cdot \text{cm}$ )

Il faut noter que le choix de nos têtes s'avère ici décisif. En effet, leur résistance chimique nous permet de mettre en œuvre ces dispersions de Pedot/Pss à caractère très acide

( $1,5 < \text{pH} < 2,5$ ). Les problèmes à surmonter pour l'impression par jet varient selon les formulations.

Les formulations Baytron P et Baytron P AG présentent une viscosité trop élevée à température ambiante,  $\eta \sim 80$  cP. Ainsi, nous avons fait le choix de diluer ces solutions à 50% (en poids) dans l'eau ultra-pure afin de réduire la viscosité. Une autre approche possible aurait été d'augmenter la température de la tête pendant l'impression, pour réduire la viscosité de l'encre. Néanmoins, le risque est d'augmenter la fréquence de bouchage des têtes en accélérant l'évaporation du solvant au niveau de l'orifice d'impression.

Avec le Baytron P Jet HC, sa viscosité rend la formulation directement compatible mais, bien que développée pour le jet de matière, nous rencontrons des problèmes de fiabilité : bouchage fréquent de l'orifice d'impression, dès lors que l'on élève la température du substrat (transfert de chaleur à la tête). Or, il nous est essentiel de pouvoir jouer sur ce paramètre pour l'impression de lignes stables et bien définies (cf. §III). Pour surmonter ce problème, nous avons ajouté à la formulation un alcool avec un point d'ébullition  $T_{\text{eb}}$  élevé : l'éthylène glycol s'avère satisfaisant ( $T_{\text{eb}} = 197,5$  °C [1]). Pour des températures du substrat inférieures à 60°C, l'ajout de 5% (en poids) de ce solvant peu volatil (tension de vapeur 1,33 kPa à 90,6°C [1]) suffit à réduire très sensiblement la fréquence de bouchage. De plus, il a été montré que l'ajout de ce solvant réduit la résistivité des films réalisés. De nombreuses interprétations plus ou moins contradictoires ont pu être avancées pour expliquer cet effet, notamment grâce des études spectroscopiques (Raman, XPS, ...), morphologiques (AFM) et de conductivité en fonction de la température [2-3].

Nous avons également testé une encre à base de polyaniline (PANI), développée par la société Tetenal. Cette encre ne nécessite aucun effet de formulation et présente une excellente imprimabilité.

Pour chacune de ces encres, l'ensemble des paramètres d'impression définis au §III ont été optimisés pour l'impression de lignes sur un substrat modèle, wafer de silicium oxydé, qui seront caractérisées électriquement au §IV.A.3.

## **2. Conducteurs métalliques**

Afin de surmonter la faible conductivité des polymères conducteurs, nous avons investigué une autre approche consistant à imprimer des matériaux métalliques. Ces matériaux métalliques peuvent être imprimés par différentes voies. La voie, qui nous semble la plus satisfaisante et que nous avons développée, est l'utilisation d'encres à base de nanoparticules métalliques. Une autre voie est l'utilisation de précurseurs organométalliques.

##### **a) Précurseurs organométalliques**

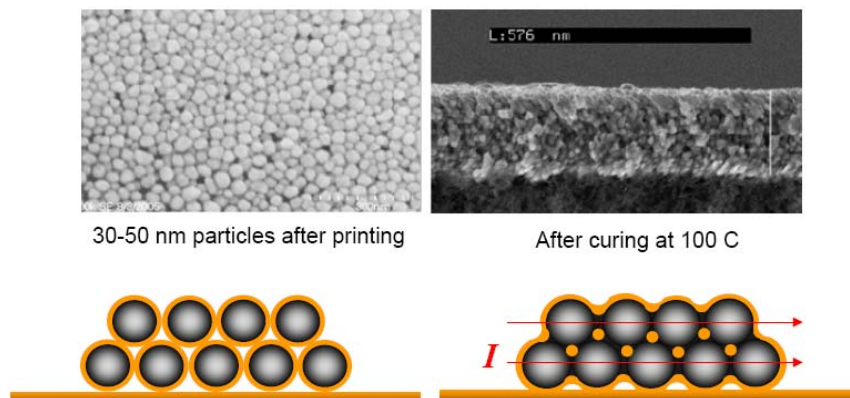
De nombreux groupes de recherche ont œuvré dans la voie des précurseurs organométalliques pour l'impression de matériaux métalliques, je présente ici 2 exemples. Hong et al. [4] ont réalisé des électrodes S&D en cuivre imprimés par jet pour des transistors en silicium amorphe à partir d'un précurseur, l'héxanoate de cuivre  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3)$  dispersé dans l'isopropanol. Après recuit à 200°C, la résistivité des lignes est de 10  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ . Pour imprimer de l'argent, Liu et al. [5] ont eu la même approche en utilisant une encre à base de nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ), dissout dans un mélange eau/diméthyle sulfoxyde (DMSO). Après recuit à 300°C pendant 20 min, la résistivité du matériau imprimé est de 15  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  (un ordre de grandeur supérieur à l'argent massif en raison de la porosité du matériau obtenu et des impuretés résiduelles).

L'impression de précurseurs organométalliques montre ses limites dans les températures élevées requises (200-300°C), incompatibles avec de nombreux supports plastiques utilisés dans notre étude, pour convertir le matériau en métal. De plus, la conductivité reste souvent limitée en raison de la pollution du métal par des impuretés organiques résiduelles, surtout lorsque l'on diminue la température de recuit. Le dernier inconvénient de cette approche, et non pas le moindre, est la faible quantité de matière déposée à chaque passage de la tête d'impression (typiquement 100nm par passage), ce qui va nécessiter un nombre important d'itérations pour former une ligne suffisamment épaisse avec une faible résistivité. Nous avons donc fait le choix de nous focaliser sur la seconde approche consistant à imprimer le matériau métallique à partir de nanoparticules.

##### **b) Nanoparticules**

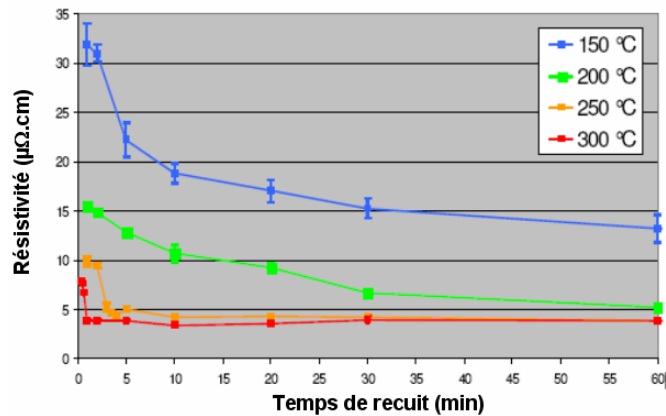
Beaucoup de matériaux peuvent être imprimés à partir de nanoparticules dispersées dans un solvant. De par leur petite taille, les nanoparticules présentent des températures de frittage faibles comparées au point de fusion du matériau massif, en raison d'un rapport surface/volume important. La dispersion doit être très bonne pour prévenir l'agrégation et la sédimentation de ces particules en solution pouvant conduire à des problèmes de fiabilité de l'impression (bouchage de l'orifice). Afin d'améliorer la qualité et la stabilité de la dispersion et de rendre ces nanoparticules solubles dans les solvants communément utilisés en impression, il est préférable de les fonctionnaliser en surface avec des encapsulants organiques (alcanethiol, polymère, ...). En conséquence, les nanoparticules peuvent être frittées à basse température, compatibles avec les substrats plastiques (<200°C), pour former un matériau avec une conductivité proche de celle du matériau massif. Il est bien établi expérimentalement que le point de fusion des nanoparticules métalliques décroît avec leur rayon (Buffat & Borel [6]). Cette propriété unique a été ici exploitée pour développer des encres conductrices nécessitant des recuits à basse température.

L'encre utilisée pour l'impression de structures conductrices est un produit de la société Cabot. Ce système colloïdal est constitué de nanoparticules d'argent, d'un diamètre moyen de 30-50 nm, recouvertes d'une couche polymère et dispersées dans un mélange de solvants éthanol/éthylène glycol/glycérol. Une fois imprimée, l'encre peut être recuite à une température largement inférieure à la température de fusion de l'argent massif (900°C) pour former un conducteur métallique continu. Les nanoparticules commencent à fritter (coalescent) à partir de 100°C (Fig. IV.2). Lors du frittage, la coalescence des nanoparticules crée un chemin de percolation continu pour le passage des électrons à travers le matériau. L'encre présente une viscosité de 14,4 cP à 22°C et une excellente imprimabilité.



**Fig. IV.2 : représentation du frittage des nanoparticules d'argent de l'encre Cabot [7]**

La conductivité des lignes est d'autant plus élevée que la température et le temps du recuit sont élevés (Fig. IV.3).

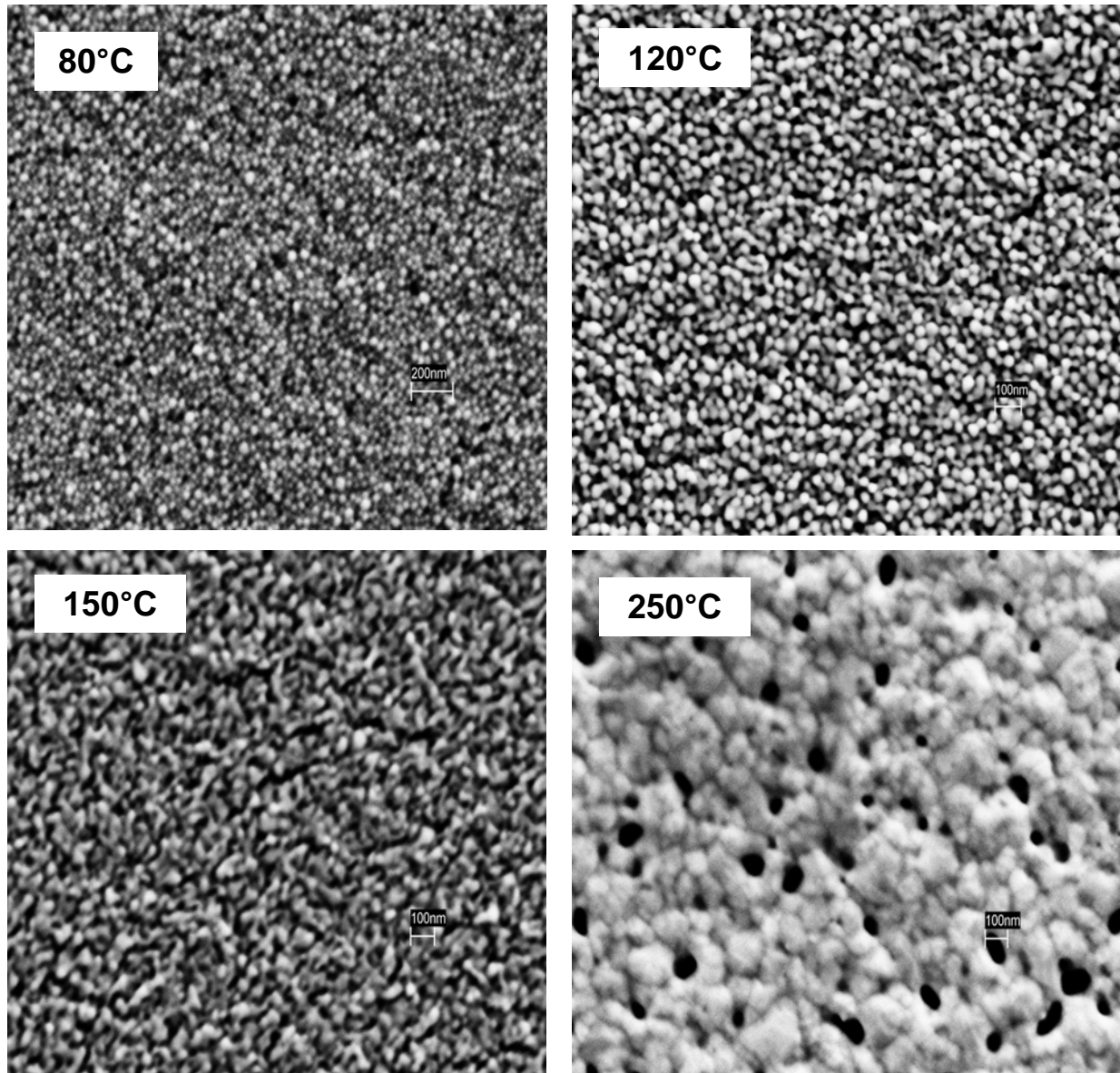


**Fig. IV.3 : Evolution de la résistivité de lignes imprimées avec l'encre Cabot sur un substrat plastique (Kapton®) en fonction de la température et du temps de recuit [7]**

Après évaporation du solvant, l'encapsulant polymère devient un obstacle au frittage et au transport de charges. Si on élève la température (100-150°C), la couche polymère n'est pas volatilisée mais le contact entre nanoparticules, et donc le frittage, s'effectue (Fig. IV.2). La couche polymère joue alors le rôle de promoteur d'adhérence, essentiel lors d'une impression sur support plastique. Si l'on augmente la température de recuit (300-550°C), la

couche polymère est détruite et volatilisée. Ainsi, le frittage est plus rapide et un film plus dense se forme, ce qui accroît la conductivité du matériau.

Comme pour les encres à base de polymère conducteur, l'ensemble des paramètres d'impression définis au §III ont été optimisés pour l'impression de lignes sur le même substrat modèle, wafer de silicium oxydé, puis caractérisées électriquement (cf. §IV.A.3). L'effet de la température de recuit sur le frittage a été investigué par des observations MEB des lignes imprimées pour un temps de recuit de 15 min (Fig. IV.4).



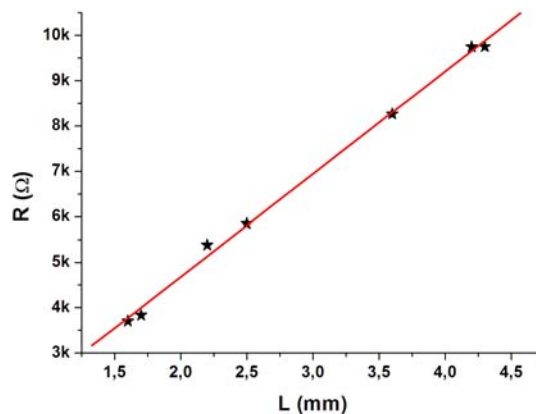
**Fig. IV.4 : Observations MEB de la morphologie de lignes imprimées de Cabot en fonction de la température de recuit (temps de recuit = 15min)**

Pour un recuit à 80°C, on visualise des nanoparticules isolées. Les particules commencent à fusionner à 120°C formant des particules de taille supérieure mais on remarque néanmoins que ces particules restent isolées. Après un recuit à 150°C, la continuité du matériau est améliorée : des chemins de conduction se créent entre les particules. Le recuit à 250°C

augmente sensiblement la taille des particules et la densité du film. L'ensemble de ces observations démontrent comment l'augmentation de la température du recuit influe sur la résistivité des lignes (Fig. IV.3) par l'évolution morphologique du matériau.

### 3. Caractérisation électrique de lignes imprimées

L'ensemble des paramètres d'impression ont été optimisés pour chacun des matériaux. Le pas d'impression et le nombre de gouttes déposées à chaque pas ont été définis de manière à obtenir des lignes parfaitement stables avec une section constante sur toute leur longueur. La caractéristique I-V des lignes imprimées avec chacun des matériaux est réalisée par une mesure deux pointes afin d'extraire leur résistance. Afin de s'affranchir des problèmes de résistances de contact avec les pointes, la mesure est réalisée sur une matrice de lignes de différentes longueurs. On reporte ensuite les résistances mesurées en fonction de la longueur de la ligne et, par régression linéaire, on extrait de la pente la résistance linéique  $R_l$  de la ligne imprimée : la figure IV.5 illustre la méthode dans le cas du Baytron P Jet HC.



**Fig. IV.5 : Méthode d'extraction de la résistance linéique  $R_l$  des lignes imprimées de Baytron P Jet HC (1 goutte par pas d'impression de 25  $\mu$ m)**

Par la mesure de la section de la ligne par profilométrie mécanique (moyenne sur 10 mesures) nous remontons à la résistivité intrinsèque du matériau imprimé (Fig. IV.6).

Après un recuit à 100°C pendant 15 min, la résistivité intrinsèque du Pedot/Pss issu des formulations Baytron P et Baytron P AG est 35-40 fois plus élevée que celle avancée par le fournisseur. Une hypothèse, pour expliquer cette différence, est que la dilution importante à l'eau ultra-pure peut induire des changements sur la morphologie finale du film de Pedot/Pss. Néanmoins, on retrouve bien une différence de résistivité d'environ un ordre de grandeur entre les 2 formulations. D'autre part, pour chacune des formulations, la résistance diminue de moitié lors qu'on effectue un second passage. De fait, lors du second passage, on double la section efficace de la ligne. Ceci est valable pour l'ensemble des matériaux conducteurs, et va nous permettre, pour une ligne de longueur donnée, d'ajuster sa

résistance en fonction du nombre de passages. La réalisation de résistances calibrées est donc possible en jouant sur la longueur de la ligne et le nombre de passage. De plus, en vue de concevoir des circuits, il est intéressant de pouvoir calculer, à partir de sa longueur, la résistance d'une interconnexion et l'ajuster en effectuant plusieurs passages.

<b>Matériau/Formulation</b>	<b>R<sub>l</sub> (Ω/mm)</b>	<b>ρ (Ω.cm)</b>	<b>σ (S/cm)</b>
Baytron P (1 passage)*	11,8.10 <sup>6</sup>	36,6	27,3.10 <sup>-3</sup>
Baytron P (2 passages)*	6,19.10 <sup>6</sup>	38,4	26.10 <sup>-3</sup>
Baytron P AG (1 passage)*	2,22.10 <sup>6</sup>	6,21	0,16
Baytron P AG (2 passages)*	0,97.10 <sup>6</sup>	5,43	0,18
Baytron P Jet HC*	2,19.10 <sup>3</sup>	13,4.10 <sup>-3</sup>	74,6
PANI*	0,18.10 <sup>6</sup>	1,1	0,91
Cabot**	1,43	17.10 <sup>-6</sup>	58,9.10 <sup>3</sup>

**Fig. IV.6 : Résistance linéique R<sub>l</sub> des lignes imprimées au laboratoire, résistivité ρ et conductivité σ intrinsèques calculées des divers matériaux conducteurs (\* 1 goutte par pas de 25 μm, \*\* 5 gouttes par pas de 100 μm)**

Le Pedot/Pss déposé à partir de la formule Baytron P Jet HC s'avère nettement moins résistif et la résistivité calculée, ρ=13,4 mΩ.cm, se trouve dans l'intervalle donné par le fournisseur. L'effet de formulation (ajout d'éthylène glycol) n'altère donc pas les propriétés conductrices du matériau une fois déposé.

La résistivité mesurée pour la PANI est de 1,1 Ω.cm mais diminue au cours du temps, contrairement au Pedot/Pss. La résistivité reste constante 1 mois après dépôt.

L'encre à base de nanoparticules d'argent, après recuit à 150°C pendant 15 min, température compatible avec les substrats plastiques, présente une résistivité de 17 μΩ.cm. Cette valeur surpasse l'ensemble des polymères conducteurs, 10<sup>3</sup> fois inférieure à celle du polymère le plus conducteur, le Pedot/Pss imprimé à partir du Baytron P Jet HC. Dans les conditions de recuit utilisées, la mesure de résistivité correspond à la valeur fournie par Cabot. Cette résistivité reste supérieure d'un ordre de grandeur à celle de l'Ag massif (1,63 μΩ.cm). Cette différence s'explique par la porosité du matériau imprimé (Fig. IV.4) et par la présence de résidus organiques. L'effet de ces 2 facteurs limitants peut être réduit en augmentant le temps et la température de recuit, à condition que cela soit compatible avec le substrat utilisé. Il est possible d'atteindre une résistivité minimale de 4 μΩ.cm (Fig. IV.3), équivalente à celle de l'aluminium massif (3 μΩ.cm).

## **B. Semi-conducteurs**

Le semi-conducteur est l'un des composés les plus critiques dans le dispositif, car c'est dans celui-ci que les porteurs de charges sont injectés et transportés. Par conséquent,



les conditions de dépôt (solvant, concentration, température, ...) sont particulièrement critiques pour obtenir une morphologie la plus favorable aux propriétés électriques. Sur les bases de l'état de l'art, nous avons présélectionné différents polymères conjugués que nous avons caractérisés. L'objectif est de choisir les matériaux sur lesquels va se focaliser la suite de mon étude et de formuler les encres à partir de ces derniers.

### **1. Polymères conjugués**

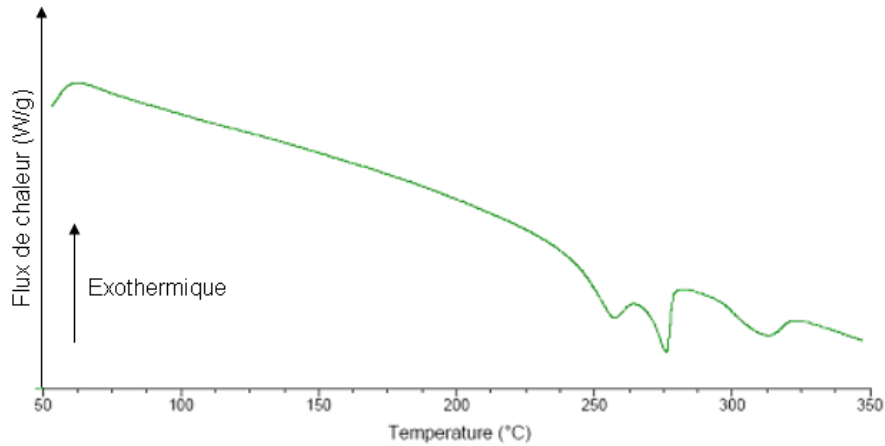
#### **a) Caractérisation des candidats potentiels**

La veille bibliographique sur les polymères conjugués nous a permis d'obtenir des informations sur leurs propriétés physico-chimiques, sur lesquelles nous nous sommes basés pour réaliser une présélection (mobilité, stabilité, ...). Pour compléter ces informations, nous avons en particulier réalisé les thermogrammes par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) des matériaux présélectionnés. De fait, l'ensemble de ces matériaux possède des comportements cristaux liquides plus ou moins complexes. Ces analyses vont nous fournir les informations nécessaires sur les transitions de phase dans ces différents matériaux. En effet, il est essentiel de tirer parti de ce comportement pour aligner les chaînes polymères afin d'obtenir des mobilités plus élevées qu'à l'état amorphe, souvent un (voire plusieurs) ordre(s) de grandeur.

A noter, l'ensemble des polymères conjugués ont été mis en œuvre sans purification supplémentaire, ni fractionnement.

##### **(1) Poly(9,9-dioctylfluorène-co-bithiophène) (F8T2)**

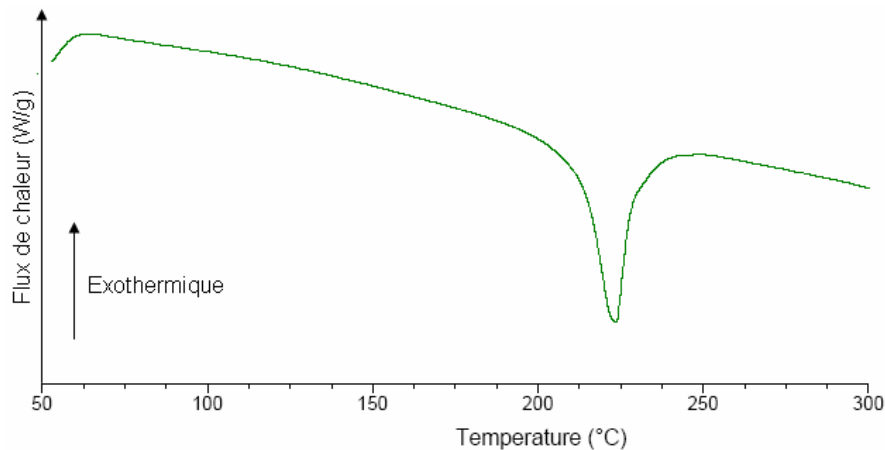
Le poids moléculaire du polymère est de 10 000 - 60 000 (données fournisseur, [10]). Le thermogramme DSC (Fig. IV.7) présente 2 transitions endothermiques entre 230 et 285°C, montrant l'existence de 2 mésophases lors de la transition entre la phase cristalline et la phase cristal-liquide. De fait, Kinder et al. ont observé que, dans cet intervalle de température, le F8T2 devient biréfringent avec une orientation préférentielle dans le plan du substrat [11]. Une autre endotherme entre 300 et 325°C correspond à la transition entre la phase cristal liquide et la phase isotrope avec une disparition des propriétés de biréfringence. Le F8T2 présente un comportement cristal liquide thermotrope avec une structure nématique [8][9][11]. Ce comportement peut être exploité pour aligner les chaînes dans la direction du transport : on atteint ainsi des mobilités de 0,02 cm<sup>2</sup>/Vs et un ratio On/Off de 10<sup>6</sup>. Seulement, cela requiert une température de recuit de 285°C, incompatible avec des substrats polymères. D'autre part, le F8T2 est plus résistant au dopage par l'oxygène de l'air que le P3HT [9] (IP = 5,4eV).



**Fig. IV.7 : thermogramme DSC du F8T2 (10°C/min sous azote)**

**(2) Poly(3-hexylthiophène) régiorégulier (rr-P3HT)**

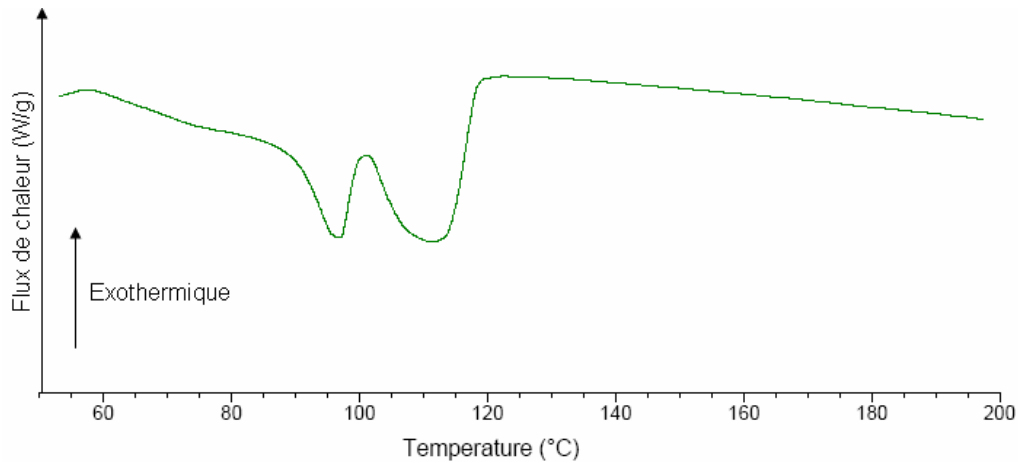
Le P3HT utilisé possède une régiorégularité supérieure à 98,5% et un poids moléculaire moyen de 87 000 [12]. Le thermogramme DSC du P3HT (Fig. IV.8) montre l'existence d'une seule transition de phase autour de 225°C correspondant au passage de la phase cristalline à la phase cristal liquide. Son potentiel d'ionisation est de 5 eV, ce qui le rend très sensible au dopage à l'oxygène, d'où la nécessité de le mettre en œuvre sous vide pour obtenir des ratios On/Off élevés. La mobilité la plus élevée enregistrée à ce jour est de 0,1 cm<sup>2</sup>/Vs [15].



**Fig. IV.8 : thermogramme DSC du P3HT (10°C/min sous azote)**

**(3) Poly(3,3''-didodecylquarterthiophène) (PQT12)**

Le poids moléculaire du PQT12 utilisé est compris entre 20 000 et 50 000 [13]. Le thermogramme DSC du PQT12 montre 2 transitions de phase endothermiques autour de 90 et 110 °C, correspondant respectivement aux transitions de phase cristal-cristal liquide et cristal liquide-isotrope.



**Fig. IV.9 : thermogramme DSC du PQT12 (10°C/min sous azote)**

Son potentiel d'ionisation plus élevé, 5,2 eV, lui confère une stabilité améliorée vis-à-vis du dopage à l'oxygène par rapport au P3HT. Le record de mobilité obtenue avec ce matériau est de 0,14 cm<sup>2</sup>/Vs avec un ratio On/Off de 10<sup>7</sup> [14].

#### **b) Choix**

Bien que le F8T2 soit remarquable de par sa stabilité vis-à-vis du dopage à l'oxygène, nous ne le sélectionnons pas en raison des températures trop élevées nécessaires pour aligner les chaînes ( $T \geq 285^{\circ}\text{C}$ ), incompatibles avec les supports polymères.

Tout en étant conscient de sa sensibilité élevée au dopage, nous réaliserons des transistors à base de P3HT. De fait, le P3HT est sans doute le matériau le plus utilisé dans les dispositifs organiques, et cela nous permettra de confronter nos résultats à ceux de l'état de l'art. De plus, le P3HT présente des mobilités relativement élevées comparées à celles obtenues avec le F8T2.

L'autre polymère sélectionné est le PQT12 pour diverses raisons : une stabilité au dopage meilleure que le P3HT, des mobilités relativement élevées, et surtout des températures de transition vers les phases cristal liquide et isotrope basses, respectivement 90 et 110°C, compatibles avec les supports plastiques.

#### **c) Formulation des encres**

Le solvant est un paramètre clef pour l'impression par jet. La figure IV.10 récapitule, pour les différents solvants testés, le point d'ébullition et la tension de vapeur. Je détaille ici l'approche que nous avons eu avec le P3HT, en sachant qu'elle s'applique également pour le PQT.

#### IV. CHOIX DES MATÉRIAUX ET FORMULATION DES ENCRÉS

	Point d'ébullition (°C)	Tension de vapeur (kPa)
Chloroforme	61,3	21,3 (20°C)
Chlorobenzène (CHB)	132	1,17 (20°C)
1,2-Dichlorobenzène (DCB)	180,5	0,14 (20°C)
1,2,4-Trichlorobenzène (TCB)	213	0,13 (38,4°C)

Fig. IV.10 : Point d'ébullition et tension de vapeur des solvants testés pour l'impression par jet des polymères conjugués

Tout d'abord, pour la sélection du solvant, nous travaillons avec une concentration constante en polymère de 5 mg/mL. L'impression avec le chloroforme s'avère impossible, l'évaporation du solvant au niveau de l'orifice est trop importante de par la tension de vapeur très élevée de ce solvant, et conduit à un bouchage immédiat de l'orifice. L'utilisation du CHB rend le matériau imprimable, mais la fiabilité de l'impression n'est pas satisfaisante, la tête se bouche rapidement dès lors que l'on interrompt l'impression. De plus, l'effet « coffee-ring », discuté au §III, conduit à une inhomogénéité critique des dépôts (Fig. IV.11(a)) : l'ensemble du matériau se retrouve à la périphérie de la ligne. L'encre formulée à base de DCB améliore sensiblement la fiabilité de l'impression. De même, l'encre à base de TCB s'avère satisfaisante, la différence entre ces 2 derniers solvants est la morphologie des dépôts. L'encre à base de DCB réduit sensiblement l'inhomogénéité des dépôts comparé au CHB, alors que le TCB conduit à une ligne parfaitement homogène en épaisseur (Fig. IV.11(b) et (c)).

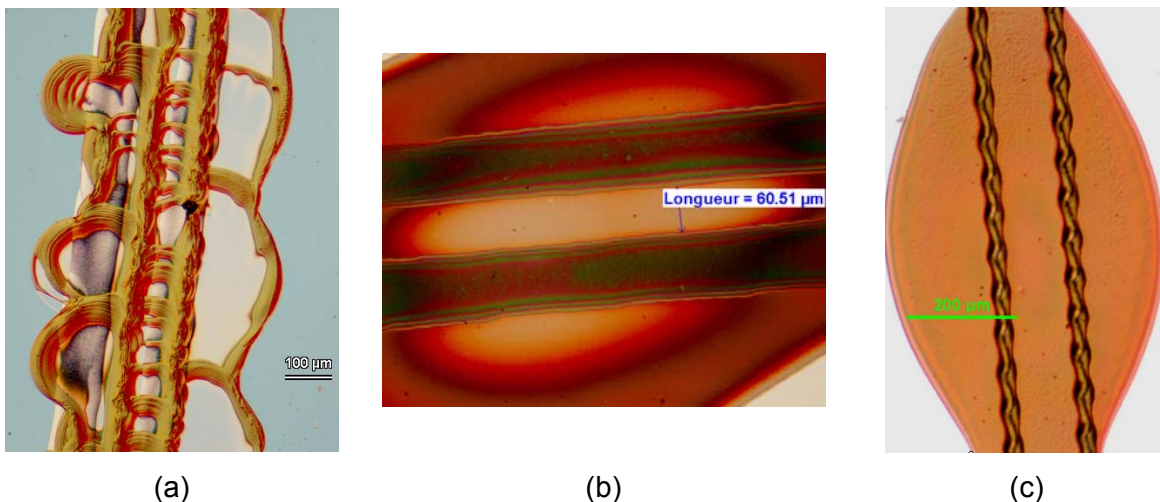


Fig. IV.11 : Microscopie optique de lignes de P3HT imprimées (3 passages) sur des électrodes S&D à partir d'encres (5 mg/mL) réalisées avec le CHB (a), le DCB (b) et le TCB (c) ( $T_{\text{substrat}}=30^{\circ}\text{C}$ )

De manière générale, la fiabilité de l'impression, i.e. la fréquence de bouchage et la stabilité du jet, et l'homogénéité des dépôts s'améliorent lorsqu'on augmente la température d'ébullition du solvant pour une concentration donnée. On voit ici l'intérêt d'utiliser un solvant avec un point d'ébullition élevé afin de pouvoir augmenter la concentration de l'encre et,

donc, la quantité de matière déposée en un passage tout en conservant la fiabilité du procédé. Par exemple, avec le TCB, nous pouvons imprimer une encre à 10 mg/mL alors que cela est impossible avec le CHB et problématique avec le DCB.

Si l'on regarde le diamètre du motif résultant de l'impression d'une goutte pour une forme d'onde donné, son diamètre se réduit lorsque le point d'ébullition du solvant augmente (138  $\mu\text{m}$  pour le CHB et 107  $\mu\text{m}$  pour le TCB). De fait, le mouillage de l'encre est meilleur lorsque la tension de surface diminue, et cette tension de surface augmente avec le point d'ébullition (33 mN/m pour le CHB à 25 °C, 38,8 mN/m pour le TCB à 20°C). Néanmoins, le mouillage reste satisfaisant même dans le cas du TCB.

D'autre part, comme il sera discuté au §VI, la mobilité est améliorée lorsqu'on utilise un solvant avec un point d'ébullition élevé [16], par chance, cela va dans le même sens que pour le jet de matière.

L'inconvénient à utiliser des solvants avec des points d'ébullition très élevés est la nécessité d'évaporer ce même solvant après dépôts. Ainsi, le choix du solvant va être limité par la température maximale du recuit admissible par le dispositif, la nécessité ou non d'un recuit sous vide, ...

## 2. Oligomères

Dans le cadre d'une collaboration avec le GCOM2, nous avons démontré l'imprimabilité d'un dérivé soluble d'un oligomère du thiophène, le DHDS-2T [17] (Fig. IV.12 (a)). La figure IV.12 montre que le choix d'un solvant adéquat permet d'obtenir des films polycristallins par jet de matière (Fig. IV.12(b) et (c)).

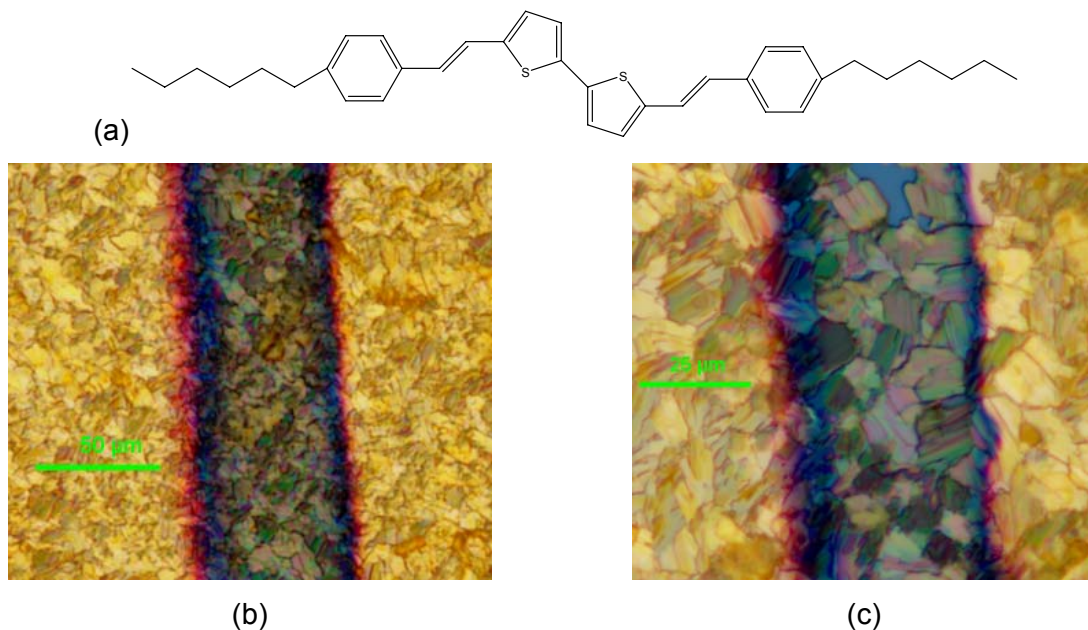
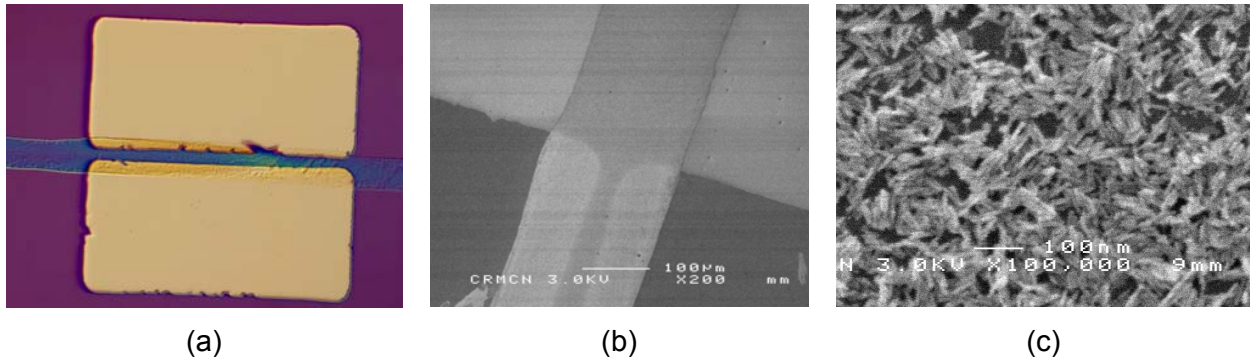


Fig. IV.12 : Formule chimique du DHDS-2T (a), microscopies optiques d'un film polycristallin de DHDS-2T imprimé par jet couvrant le canal de transistors (b)(c)

### **3. Semi-conducteurs inorganiques**

Toujours en collaboration avec le GCOM2, l'imprimabilité par jet de SC inorganiques a été démontrée à partir d'une encre composée de nanofils de ZnO (Fig. IV.13). Les premiers résultats montrent une conduction de type n dans le matériau et des travaux sont en cours pour améliorer les performances semi-conductrices de la couche de ZnO.



**Fig. IV.13 : Image au microscopique optique (a) et au MEB (b) d'une ligne imprimée de nanofils de ZnO, image MEB de l'orientation des nanofils de ZnO dans la ligne imprimée (c)**

#### **C. Bilan**

Pour l'impression des électrodes S&D et des interconnexions, nous avons retenu deux encres sur des critères d'imprimabilité et de performances électriques.

L'une à base d'un polymère conducteur dopé, le Pedot/Pss, présente une résistivité intrinsèque de 13,4 mΩ.cm.

La seconde à base de nanoparticules d'argent présente une résistivité inférieure de 3 ordres de grandeurs, 17 µΩ.cm.

Ces performances sont obtenues pour des recuits d'une durée de 15 min à des températures compatibles avec un grand nombre de substrats polymères, 150°C pour l'encre à base de nanoparticules, et 100°C pour le Pedot/Pss.

Pour la formulation de l'encre semi-conductrice, nous avons mis en évidence l'importance d'utiliser un solvant avec une température d'ébullition relativement élevée aussi bien pour la fiabilité de l'impression, que pour l'homogénéité des motifs, et même la mobilité intrinsèque du SCO (§VI). De plus, sur les bases de l'état de l'art, et afin de tirer profit de leur comportement cristal liquide à des températures compatibles avec les substrats polymères, nous avons sélectionné deux polymères conjugués, sur lesquels la suite de l'étude sera focalisée, le P3HT et le PQT.

**BIBLIOGRAPHIE IV**

- [1] <http://www.inrs.fr>
- [2] J. Ouyang, Q. Xu, C.-W. Chu, Y. Yang, G. Li, J. Shinar, *Polymer* 45, 8443 (2004)
- [3] S. Ashizawa, R. Horikawa, H. Okuzaki, *Synth. Met.*, 153, 5 (2005)
- [4] C.M.Hong, S. Wagner, Inkjet Printed Copper Source/Drain Metallization for Amorphous Silicon Thin-Film Transistors, *IEEE Elec. Dev. Lett.*, 21, 8, 384 (August 2000)
- [5] Z. Liu, Y. Su, K. Varahramyan, *Thin Solid Films* 478, 275 (2005)
- [6] P. Buffat, J.-P. Borel, *Phys. Rev. A*, 13, (1976)
- [7] Data Sheet, Inkjet Silver Conductor AG-IJ-G-100-S1
- [8] Brennan et al., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 771, L6.1. (2003)
- [9] Siringhaus et al., *Appl. Phys. Lett.*, 77, 406 (2000)
- [10] Product Bulletin, ADS2008P, American Dye Source Inc.
- [11] J. Kinder, J. Kanicki, P. Petroff, *Synth. Met.*, 146, 181 (2004)
- [12] Specification Sheet, Sigma Aldrich
- [13] Product Bulletin, ADS12PQT, American Dye Source Inc.
- [14] B.S. Ong, Y. Wu, P. Liu, *Proc. Of the IEEE*, 93, 8, 1412 (2005)
- [15] H. Siringhaus, P.J. Brown, R.H. Friend, M.M. Nielsen, K. Bechgaard, B.M.W. Langeveld-Voss, A.J.H. Spiering, R.A.J. Janssen, W.W. Maijjer, P. Herwig, D.M. de Leuw, *Nature*, 401, 685-688 (1999)
- [16] J.-F. Chang, B. Sun, D.W. Breiby, M.M. Nielsen, T.I. Sölling, M. Giles, I. McCulloch, H. Siringhaus, *Chem. Mater* (2004)
- [17] C. Videlot-Ackermann, J. Ackermann, K. Kuwamura, N. Yoshimoto, H. Brisset, P. Raynal, A. El Kassmi, F. Fagès, *Organic Electronics*, 7, 465 (2006)

# CHAPITRE V

---

## TECHNOLOGIE D'IMPRESSION DES TRANSISTORS

---

<b>A. SUBSTRATS &amp; STRUCTURES DE GRILLE .....</b>	<b>144</b>
1. <i>Wafers silicium oxydés</i> .....	144
a) Description .....	144
b) Fonctionnalisation de surface.....	144
2. <i>Véhicules-test</i> .....	146
a) Dessin du masque.....	146
b) Réalisation technologique .....	148
3. <i>Support souple métallisé avec oxyde de grille ultra-fin</i> .....	149
a) Spécificités du substrat choisi .....	149
b) Caractérisation de l'oxyde de grille ultrafin.....	150
(1) Fonctionnalisation de surface .....	150
(2) Capacité .....	150
(3) Tension de claquage et courant de fuite .....	150
<b>B. REALISATION DES ARCHITECTURES SELECTIONNEES : ILLUSTRATION DE LA DEMARCHE SCIENTIFIQUE .....</b>	<b>151</b>



Nous avons choisi de focaliser notre travail sur l'étude de différents couples semi-conducteur organique/électrodes source et drain (SCO/S&D) imprimés par jet et des performances induites dans le transistor organique. Pour y parvenir, l'approche est similaire pour l'ensemble des transistors réalisés et consiste à utiliser un substrat qui remplit en même temps la fonction de structure de grille, i.e. électrode et isolant de grille, sur lequel on dépose ensuite par jet le couple SCO/S&D pour compléter le transistor. Dans la première partie du chapitre, nous décrivons les différents substrats et leurs structures de grille associées, et dans une seconde, les différentes étapes pour la réalisation des transistors sur ces différents substrats.

## **A. Substrats & structures de grille**

### **1. Wafers silicium oxydés**

#### **a) Description**

Les premiers substrats utilisés sont des wafers silicium oxydés réalisés à partir de wafers de silicium dopé au Bore (type p). L'oxydation thermique est réalisée à haute température en milieu humide. La résistivité du silicium dopé est de 0,01-0,02  $\Omega$ .cm. Nous avons réalisé 2 épaisseurs d'oxyde de 150 et 300 nm, contrôlées par des mesures ellipsométriques, formant respectivement des capacités de grille de 23 et 11,5 nF/cm<sup>2</sup> ( $\epsilon_{r, SiO_2}=3,9$ ). Afin de pouvoir reprendre le contact de grille en face arrière du wafer, l'oxyde de la face arrière est gravé. Pour cela, on enduit la face avant de résine, puis on réalise une gravure humide dans l'acide fluorhydrique dilué : la gravure est sélective et s'arrête au contact du silicium. Pour ce type de substrat, le silicium dopé joue donc à la fois le rôle de support mais aussi celui d'électrode de grille commune, recouverte par une couche d'oxyde formant l'isolant de grille (Fig. V.1(a))

#### **b) Fonctionnalisation de surface**

Le greffage d'une monocouche auto-assemblée organique (Self-Assembled Monolayer, SAM), comme l'octadecyltrichlorosilane (OTS), à la surface de l'oxyde change ses propriétés chimiques de surface. La molécule d'OTS réagit avec les groupements hydroxyles à la surface de l'oxyde et se greffe (Fig. V.1(b)). La surface devient plus hydrophobe et son énergie de surface est réduite. L'emploi de ces SAMs est devenu quasi-systématique dans les transistors à base de polythiophènes. De fait, de nombreux articles [1-7] présentent une amélioration de la mobilité lorsque l'oxyde de grille, SiO<sub>2</sub>, est traité avec une SAM avant le dépôt du SCO. L'interaction avec le groupement terminal alkyle de cette couche de SAM favorise l'auto-organisation du SCO et l'empilement des chaînes

perpendiculairement au substrat. Cet empilement améliore intrinsèquement le transport de charge par un meilleur recouvrement des systèmes  $\pi$  des molécules voisines.

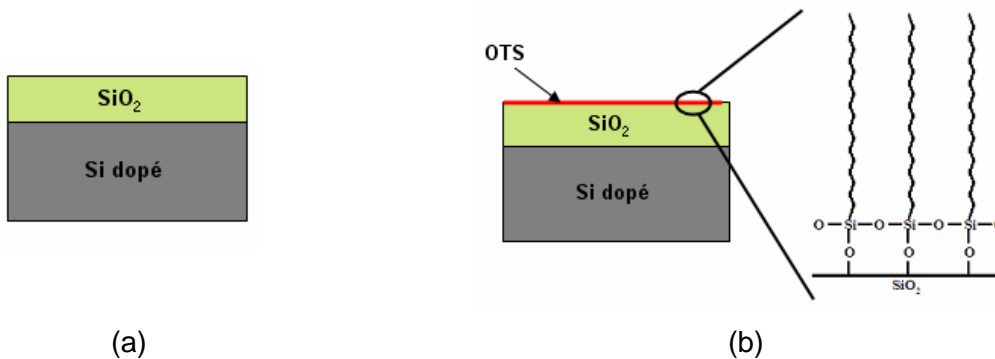


Fig. V.1 : Structure de grille des substrats silicium oxydés avant (a) et après greffage d'une SAM d'OTS (b)

Après plusieurs essais, nous avons convergé sur un protocole pour la fonctionnalisation de surface de  $\text{SiO}_2$  par l'OTS. La procédure de nettoyage du substrat est la suivante : plusieurs rinçages à l'acétone, puis au méthanol et finalement à l'eau ultra-pure. Les substrats sont ensuite séchés à l'azote puis étuvés à  $100^\circ\text{C}$  pendant 15 min. Il est essentiel d'éliminer toute trace d'eau lors de la procédure car la molécule d'OTS est extrêmement réactive avec l'eau. En présence d'eau, les molécules d'OTS vont polymériser et non se greffer à la surface de l'oxyde. Ensuite, les substrats sont immergés dans une solution d'OTS dans du toluène anhydre (5mM) à  $5^\circ\text{C}$  pendant 1h pour réaliser le greffage. Enfin, les substrats sont rincés avec du toluène anhydre pour éliminer les molécules d'OTS qui n'ont pas réagi, puis à l'isopropanol et séchés à l'azote.

Afin de contrôler la qualité de cette fonctionnalisation, on réalise à différents points sur le substrat des mesures d'angle de contact avec l'eau à l'aide d'un goniomètre de mouillabilité. L'angle mesuré, initialement de  $31 \pm 1^\circ$ , augmente après fonctionnalisation et vaut  $108 \pm 2^\circ$  (Fig. V.2). La fonctionnalisation de surface augmente donc nettement l'hydrophobicité de la surface de l'oxyde de grille. D'autre part, la faible dispersion dans les mesures d'angle de contact montre la robustesse de notre protocole de fonctionnalisation.



Fig. V.2 : Augmentation de l'angle de contact avec l'hydrophobicité de la surface : wafer oxydé ( $31^\circ$ ) (a), wafer oxydé fonctionnalisé avec de l'OTS ( $108^\circ$ ) (b)

L'épaisseur de la monocouche d'OTS est  $e_{OTS}=2,8$  nm et sa constante diélectrique  $\epsilon_{OTS}$  vaut 2,5 [8], ce qui correspond à une capacité théorique  $C_{OTS}=0,79 \mu F/cm^2$  (relation (1), où  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide).

$$C_{OTS} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{OTS}}{e_{OTS}} = 0.79 \mu F / cm^2 \quad (1)$$

La variation de la capacité de grille lors de l'ajout de la capacité de la couche d'OTS en série avec celle de la couche de  $SiO_2$  est négligeable.

## **2. Véhicules-test**

A partir du substrat silicium oxydé décrit ci-dessus, nous avons déposé des électrodes métalliques afin de réaliser des véhicules-test pour mesurer et caractériser les propriétés électroniques des SCOs déposés par jet de matière. De fait, différentes structures-test ont été désignées pour l'extraction de paramètres (mobilité, résistivité, résistance de contact, ...) en fonction des conditions de dépôt et de post-traitement.

### **a) Dessin du masque**

La figure V.3 représente le layout réalisé sous Cadence® du niveau métal de la puce élémentaire reproduite sur le masque. La réalisation du masque a été confiée à la société Toppan Photomasks Inc. Il s'agit d'un masque 5" réalisé sur verre Sodalime avec des motifs en chrome.

La figure V.4 montre les principales structures-test utilisées dans la suite de l'étude. La figure V.4(a) représente une échelle de transistor avec un développement de grille de  $W=1$  mm, les longueurs de canal sont  $L= 50, 25, 10, 5$  et  $2 \mu m$ . La même structure à été dupliquée avec d'autres géométries :  $W = 0,5$  et  $3$  mm. Ce type de structure nous permet d'extraire les résistances de contact (§VI.A.5). La figure V.4(b) présente des transistors unitaires ( $W= 50 \mu m$  et  $L= 25, 10, 5$  et  $2 \mu m$ ). Enfin, la figure V.4(c) représente un transistor avec des électrodes interdigitées ( $W= 19$  mm,  $L= 25 \mu m$ ). Nous avons également fait varier la longueur de canal sur cette structure :  $L= 50, 25, 10$  et  $5 \mu m$ .

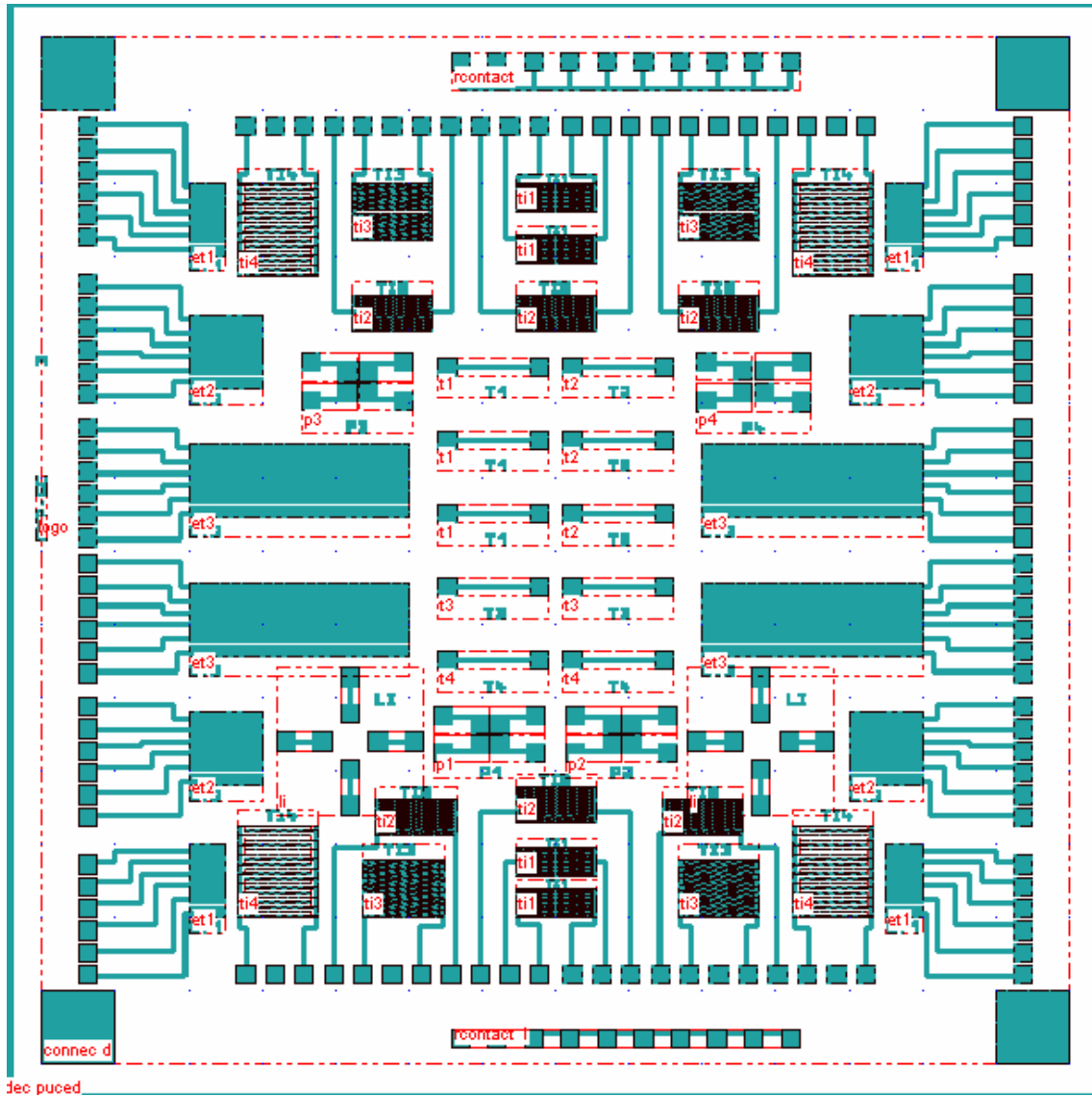


Fig. V.3 : Layout de la puce élémentaire réalisé sous Cadence®

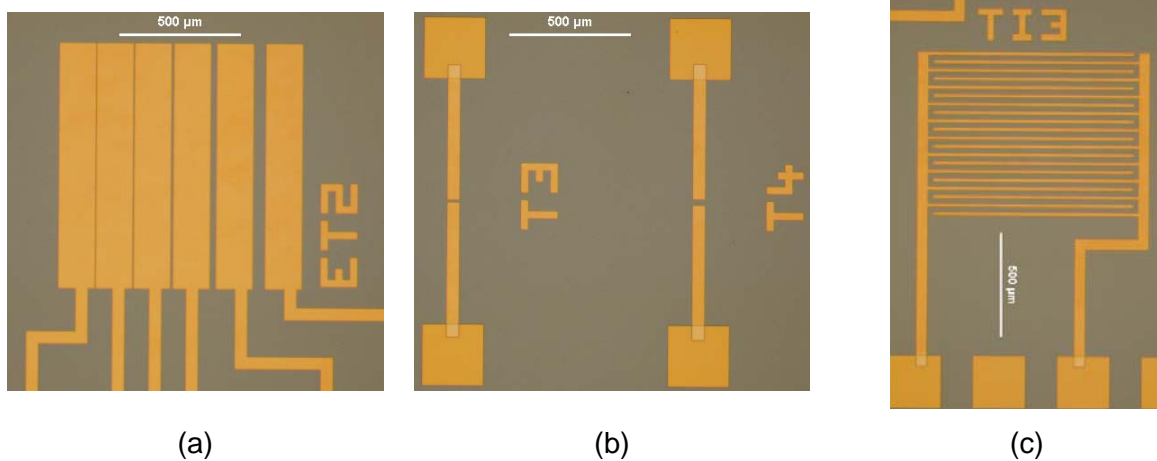
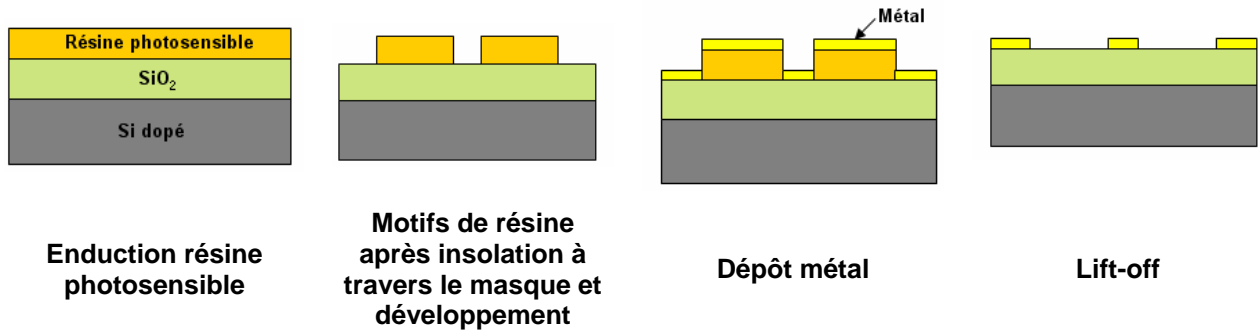


Fig. V.4 : Microscopies optiques de différentes structures-test réalisées avec des électrodes d'or : échelle de transistors (a), transistor unitaire (b) et transistor interdigité (c)

**b) Réalisation technologique**

La réalisation technologique de ces véhicules-test a été faite à la Centrale Technologique Universitaire (CTU) de l'Institut d'Electronique Fondamentale (IEF) (Orsay). Les motifs ont été réalisés par la technique lift-off. La figure V.5 montre les différentes étapes du procédé.



La résine photosensible utilisée, AZ 5214, est réversible. Elle présente l'intérêt de pouvoir utiliser les 2 polarités pour le masque. L'insolation est réalisée sur un aligneur EVG 620. 2 métaux ont été déposés, l'or et le platine (épaisseur 100 nm), après un dépôt préalable d'une couche d'accroche de titane (3nm). L'or est déposé par évaporation par canon à électrons. L'épaisseur du dépôt est contrôlée par un cristal en quartz au sein d'un circuit résonant dont la fréquence de résonance est proportionnelle à la masse de métal déposé. En connaissant la masse volumique, on remonte à l'épaisseur. Le platine est déposé par pulvérisation, on contrôle l'épaisseur de dépôt par calibration de la vitesse de dépôt suivant les paramètres du procédé. Le lift-off est ensuite effectué dans l'acétone.

Les bords liftés sont moins propres avec le platine que dans le cas de l'or mais les dimensions sont respectées (Fig. V.6). Une explication probable de cette différence provient du fait que l'or a été déposé par évaporation. Cette technique est très directionnelle (libre parcours moyen de plusieurs kilomètres), contrairement à la pulvérisation (cas du platine), technique moins directionnelle, d'où un léger recouvrement de la marche de résine qui expliquerait les bords moins nets après le lift.



**Fig. V.6 : Microscopie optique d'un canal de 10 µm réalisé avec des électrodes d'or (a), et d'un canal de 5 µm réalisé avec des électrodes de platine (b)**

### **3. Support souple métallisé avec oxyde de grille ultra-fin**

Les substrats polymères flexibles (PET, PEN, PI, PC) posent un certain nombre de challenges pour la réalisation de composants électroniques souples. Ils ont généralement une stabilité dimensionnelle faible, ce qui pose, par exemple, des problèmes de résolution et d'alignement des motifs imprimés. En particulier, les substrats polymères se déforment après exposition à des températures élevées autour de leur température de transition vitreuse, ce qui limite les possibilités du procédé. Leur surface est souvent trop rugueuse pour la fabrication de dispositifs électroniques. De plus, certains sont incompatibles avec l'usage de certains solvants (dissolution, gonflement) utilisés pour les encres. On met donc en évidence la nécessité de choisir des substrats flexibles avec une faible rugosité de surface, une stabilité en température et des propriétés de surface adéquates

#### **a) Spécificités du substrat choisi**

Pour satisfaire les besoins de notre approche, il nous est nécessaire de disposer à bas-coût d'un support flexible intégrant la structure de grille des futurs transistors. Pour cela, nous avons utilisé un substrat multicouche disponible commercialement (FlexProducts Inc., TX, USA). Il s'agit d'une feuille de PET (polyéthylène téréphtalate) d'une épaisseur de 50  $\mu\text{m}$  recouverte d'une fine couche d'aluminium (60 nm) constituant l'électrode de grille, puis d'une couche ultrafine de  $\text{SiO}_2$  (4nm) qui forme l'isolant de grille. La production d'un tel substrat à bas-coût est tout à fait possible, puisque le coût du substrat utilisé est  $<20\$/\text{m}^2$ , et pourrait encore être réduit par une production en grand volume. Le choix d'une couche d'oxyde ultrafine est fait dans l'optique d'obtenir des tensions de fonctionnement les plus basses possibles pour le transistor. Ceci réduira la consommation en énergie, ce qui est une nécessité pour viser des applications.

L'emploi d'un tel substrat ajoute deux contraintes comparativement aux transistors réalisés sur les wafers oxydés : la souplesse du substrat et la finesse de l'oxyde de grille. Néanmoins, la surface vue par le couple SCO/S&D lors de l'impression devrait être proche dans les deux cas de figure, car l'isolant est également de l'oxyde de silicium. Ainsi, le dépôt du couple devrait être d'ores-et-déjà optimisé et caractérisé. Par contre, contrairement aux wafers, où l'oxyde est un oxyde thermique, pour lequel nous sommes convaincus des bonnes propriétés isolantes, l'oxyde est ici déposé par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Ce type d'oxyde présente des caractéristiques différentes et une caractérisation électrique plus fine est nécessaire, contrairement à l'oxyde thermique, pour lequel les propriétés électriques sont bien connues.

## b) Caractérisation de l'oxyde de grille ultrafin

### (1) Fonctionnalisation de surface

Nous avons appliqué le même protocole de fonctionnalisation de surface par une couche d'OTS que pour les wafers oxydés. De la même manière, le greffage de la SAM augmente l'hydrophobicité de la surface : l'angle de contact avec l'eau passe de 60 +/- 3° avant fonctionnalisation à 111,5 +/- 2° après.

### (2) Capacité

La capacité théorique de la couche ultrafine de SiO<sub>2</sub> est donnée par la relation (2).

$$C_{i,th} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{SiO_2}}{e_{SiO_2}} = 0.86 \mu F / cm^2 \quad (2)$$

Pour contrôler les propriétés isolantes de cet oxyde ultrafin, nous avons effectué des mesures de capacité sur des structures Métal-Isolant-Métal (MIM) à 1 kHz entre 1V et -1V. Pour cela, des électrodes d'or d'un diamètre de 1,5 mm ont été déposées par évaporation sur le substrat multicouche. Les capacités mesurées varient entre 0,83 et 0,87 μF/cm<sup>2</sup>, correspondant raisonnablement bien avec la valeur théorique.

Contrairement au cas des wafers oxydés, le greffage de la couche d'OTS diminue la capacité en raison de la formation d'une nouvelle capacité connectée en série avec la capacité de la couche ultrafine d'oxyde. Après fonctionnalisation, la capacité théorique de la grille C<sub>G,th</sub> est donnée par la relation (3). La capacité est réduite environ de moitié.

$$C_{G,th} = \frac{C_{i,th} C_{OTS}}{C_{i,th} + C_{OTS}} = 0.41 \mu F / cm^2. \quad (3)$$

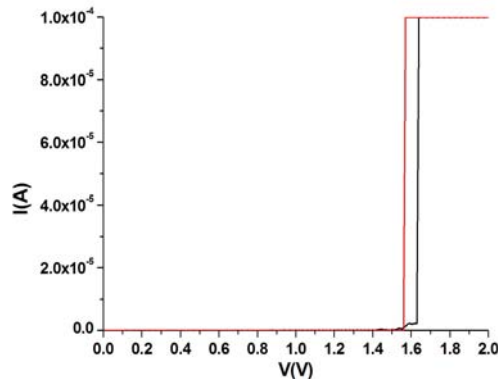
Pour mesurer une valeur expérimentale de la capacité de grille, constituée par l'assemblage de la couche de SiO<sub>2</sub> et de la SAM, nous avons réalisé des mesures sur des structures MIM à 1 kHz entre 1V et -1V avec une électrode supérieure en Pedot/Pss imprimé par jet. La capacité moyenne mesurée, 0,41-0,43 μF/cm<sup>2</sup>, est similaire à la valeur théorique, cela est la signature du bon greffage de la monocouche d'OTS et de son uniformité.

### (3) Tension de claquage et courant de fuite

Sans fonctionnalisation, la tension de claquage mesurée sur des structures MIM avec l'électrode supérieure en or est de 1,6 +/- 0,1 V (Fig. V.7).

La bonne qualité de la SAM est confirmée par la réduction de la densité de courant J circulant à 0,5 V dans la structure MIM (électrode supérieure en Pedot/Pss) après greffage de la SAM : J ~ 7.5x10<sup>-7</sup> A/cm<sup>2</sup> sur SiO<sub>2</sub>, et J ~ 1x10<sup>-9</sup> A/cm<sup>2</sup> SiO<sub>2</sub> fonctionnalisée. Vuillaume *et al.* furent les premiers à réaliser un dispositif à effet de champ avec une SAM comme diélectrique [8]. De manière similaire à ce que nous venons de démontrer, ils trouvèrent que

le courant de fuite à travers des SAMs à chaînes aliphatiques bien ordonnées était remarquablement faible en dépit de l'épaisseur très faible du diélectrique, seulement quelques nanomètres. De ces mesures découle d'ores-et-déjà un second avantage à fonctionnaliser la surface de l'oxyde avec une SAM. Outre l'effet sur la mobilité, on réduit les courants de fuite à travers la couche ultrafine d'oxyde. De fait, l'oxyde ( $\text{SiO}_2$ +SAM) est alors plus épais et on réduit les fuites par courant tunnel (considérations géométriques).



**Fig. V.7 : Illustration de la limite haute (noir) et basse (rouge) de la tension de claquage de 75% des structures MIMs réalisées sur le substrat souple multicouche (électrode supérieur en or)**

### **B. Réalisation des architectures sélectionnées : illustration de la démarche scientifique**

La démarche scientifique générale pour la réalisation de transistors sur supports souples se décompose en 3 parties.

La première consiste à imprimer uniquement les encres à base de SCO développées au §IV sur les véhicules-test (Fig. V.4) afin d'évaluer les performances électriques des différents SCOs imprimés par jet (Tr I) et d'optimiser les conditions de post-traitements (Fig. V.8(a)). Les paramètres d'impression et la formulation des encres ont d'ores-et-déjà été optimisés au §III et §IV.

Pour le second type de transistor Tr II (Fig. V.8(b)), le couple SCO/S&D est imprimé. Après l'impression des électrodes S&D, on imprime le SCO dans la zone du canal en conservant les conditions de dépôt et de post-traitement définies pour le premier type de dispositif Tr I. L'impression par jet nous permet de faire varier les dimensions du transistor : on peut accroître  $W$  à la demande et  $L$  va être limitée par la résolution du système à actuellement  $20 \mu\text{m}$  (Fig. V.9). Il faut noter que le travail expérimental ne s'est pas focalisé sur l'amélioration de la résolution mais de nombreuses perspectives existent, et on peut raisonnablement s'attendre à atteindre  $10 \mu\text{m}$  : ceci par i) l'utilisation d'une tête d'impression avec un diamètre de buse inférieure (jusqu'à  $10 \mu\text{m}$ ), ii) meilleur contrôle de l'état de surface par un traitement plasma par exemple, ... A la fin de cette seconde étape, en confrontant les transistors Tr I et Tr II, nous serons en mesure de comparer les performances des transistors



avec des électrodes S&D métalliques évaporées et ceux avec ces mêmes électrodes imprimées par jet. De plus, nous sélectionnerons le(ou les) couple(s) SCO/S&D imprimé(s) qui donne(nt) les meilleures performances pour le transistor.

La dernière étape est la réalisation du transistor imprimé sur support souple (Tr III). Pour cela, on transfère le procédé d'impression du couple SCO/S&D le plus performant sur le support souple (Fig. V.8(c) et 10).

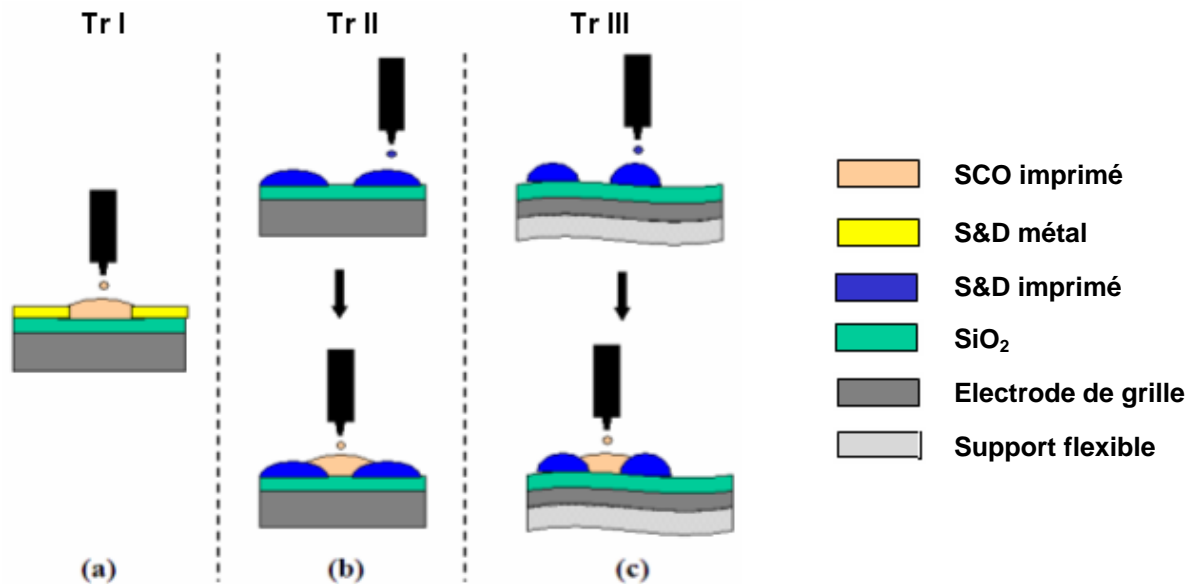


Fig. V.8 : Process flow pour les différents types de transistors imprimées par jet sur les différents supports : transistor imprimé sur les véhicules-tests Tr I (a), impression du couple SCO/S&D sur wafer oxydé Tr II (b), et impression d'un transistor sur support souple Tr III (c)

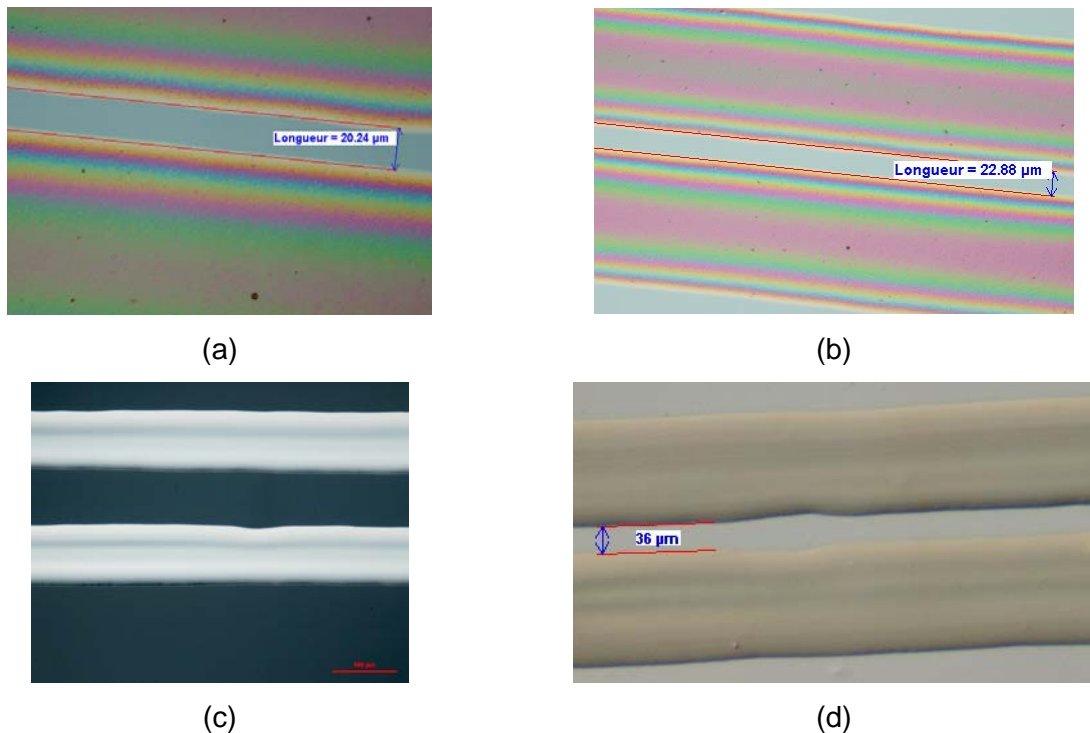
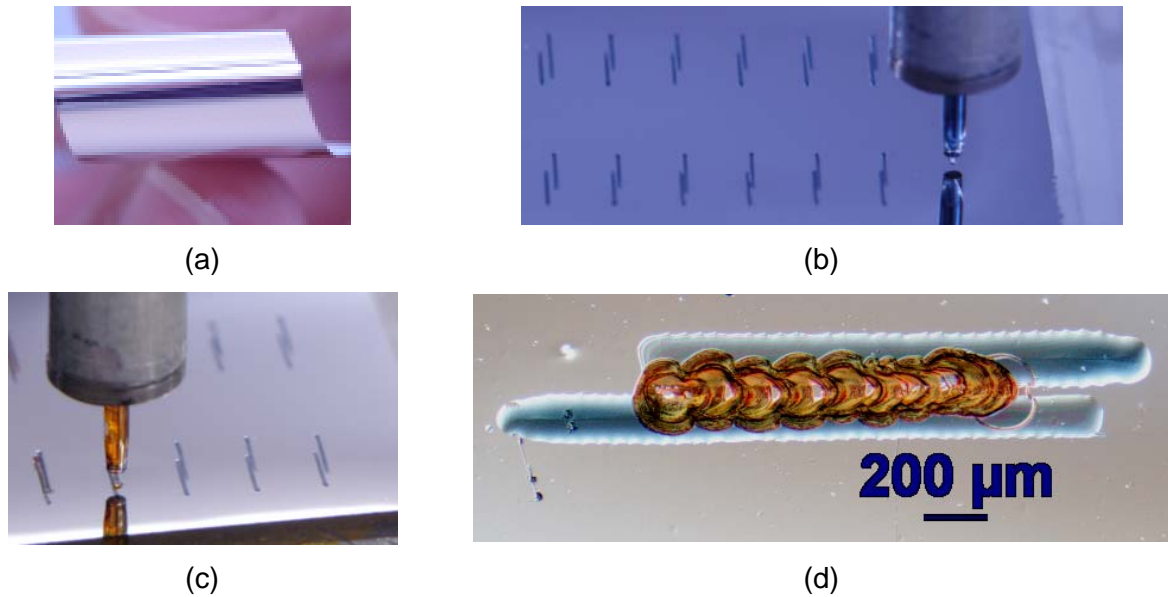
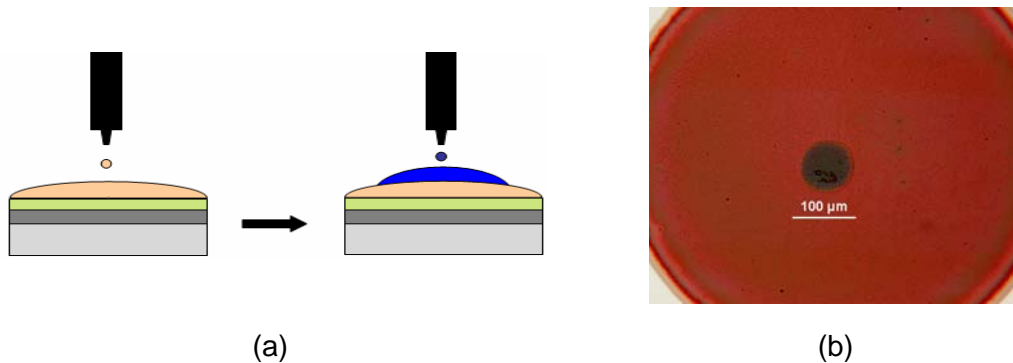


Fig. V.9 : Electrodes S&D imprimées par jet à partir de l'encre à base de Pedot/Pss sur wafer oxydé (Tr II) (a) et sur substrat souple (Tr III) (b), à partir de l'encre à base de nanoparticules d'argent sur wafer oxydé (Tr II) (c), sur substrat souple (Tr III) (d)



**Fig. V.10 : Illustration du process flow utilisé pour l'impression de transistors sur support souple (Tr III) : flexibilité du substrat PET multicouche (a), tête en cours d'impression pour la réalisation des électrodes S&D d'une matrice de transistors (encre bleue à base de Pedot/Pss) (b), impression du SCO dans le canal (encre orange à base de P3HT) (c), microscopie optique d'un transistor de la matrice (d)**

Les 3 types de transistors définis au-dessus sont le cœur de ma démarche scientifique. Néanmoins, afin de compléter notre compréhension, d'autres types de dispositifs ont été réalisés. En particulier, dans l'optique de recueillir des informations supplémentaires sur le contrôle électrostatique de l'oxyde de grille ultrafin, nous avons imprimé des structures Métal-Oxyde-Semi-conducteur (MOS) sur supports souples (Fig. V.11).



**Fig. V.11 : Process flow pour l'impression de capacité MOS (a) et microscopie optique d'une capacité MOS à base de P3HT avec une électrode en Pedot/Pss d'un diamètre de 80 µm (c)**

L'ensemble des dispositifs réalisés seront caractérisés électriquement (§VI et §VII). Les résultats obtenus pour les différents types de transistors (Tr I, II et III) seront confrontés et discutés pour constituer les briques technologiques de base de réalisation du transistor imprimé sur support souple.

**BIBLIOGRAPHIE V**

- [1] S. J. Kang, Y. Yi, C. Y. Kim, C. N. Whang, T. A. Callcott, K. Krochak, A. Moewes, G. S. Chang, 86, 232103 (2005)
- [2] S. Kobayashi, T. Nishikawa, T. Takenobu, S. Mori, T. Shimoda, T. Mitani, 3, 317 (2004)
- [3] Y. Wu, P. Liu, B. S. Ong, T. Srikumar, N. Zhao, G. Botton, S. Zhu, Appl. Phys. Lett. 86, 142102 (2005)
- [4] N. Zhao, G. A. Botton, S. Zhu, A. Duft, B. S. Ong, Y. Wu, P. Liu, Macromolecules, 37, 8307 (2004)
- [5] Y. Wu, P. Liu, S. Gardner, B. S. Ong, Chem. Mater. Communications (2004)
- [6] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, W. Weber, Adv. Mater., 5, 11 (2003)
- [7] K. P. Pernstich, S. Haas, D. Oberhoff, C. Goldmann, D. J. Gundlach, B. Batlogg, A. N. Rashid, J. Appl. Phys., 96, 11, 6431 (2004)
- [8] D. Vuillaume et al., Microelectron. Eng., 22 (1993)

## **CHAPITRE VI**

---

# **CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE DES TRANSISTORS ORGANIQUES IMPRIMÉS : DU WAFER AU SUPPORT SOUPLE**

---

<b>A. OPTIMISATION DES CONDITIONS DE DEPOT DU SEMI-CONDUCTEUR ORGANIQUE.....</b>	<b>157</b>
1. <i>Poly(3-hexylthiophène) régiorégulier (P3HT).....</i>	<i>157</i>
a) Effet de la fonctionnalisation de surface.....	157
b) Stabilité – Dopage .....	160
2. <i>Poly(3,3''-didodécylquarterthiophène) (PQT-12).....</i>	<i>162</i>
a) Température et temps de recuit .....	163
b) Fontionnalisation de surface .....	167
c) Solvant .....	168
d) Métal des électrodes S&D.....	169
e) Stabilité – Dopage .....	170
3. <i>Dépendance de la mobilité avec la tension de grille.....</i>	<i>171</i>
4. <i>Résistances de contact.....</i>	<i>172</i>
a) Méthode d'extraction .....	172
b) Résistance du canal.....	174
c) Evolution avec la tension de grille .....	175
d) Influence du métal .....	176
e) Influence du semi-conducteur .....	177
f) Influence du traitement de surface .....	177
g) Limitations suivant la longueur du canal .....	178

## **VI. CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE DES TRANSISTORS ORGANIQUES IMPRIMÉS**

---

<b>B. TRANSISTORS ORGANIQUES IMPRIMÉS SUR WAFER SILICIUM OXYDE .....</b>	<b>179</b>
1. <i>Performances des couples SCO/S&amp;D imprimés.....</i>	<i>179</i>
2. <i>Résistances de contact.....</i>	<i>181</i>
<b>C. DISCUSSION SUR LA LIMITATION DES CONTACTS .....</b>	<b>184</b>
<b>D. TRANSISTORS ORGANIQUES IMPRIMÉS SUR SUPPORT SOUPLE AVEC OXYDE DE GRILLE ULTRAFIN .....</b>	<b>186</b>
1. <i>Structures MOS souples imprimées par jet .....</i>	<i>186</i>
a) Structures MOS à base de P3HT.....	186
(1) Caractéristiques C-V dynamiques.....	186
(2) Dépendance en fréquence de la capacité.....	188
b) Structures MOS à base de PQT-12 .....	189
(1) Caractéristiques C-V dynamiques.....	189
(2) Dépendance en fréquence de la capacité.....	190
c) Bilan .....	191
2. <i>Performances des transistors souples imprimés par jet .....</i>	<i>191</i>
a) Transistors à base de P3HT.....	192
(1) Sans fonctionnalisation de l'oxyde de grille .....	192
(2) Oxyde de grille fonctionnalisé .....	192
b) Transistors à base de PQT-12 .....	194
3. <i>Bilan.....</i>	<i>195</i>

Ce chapitre rassemble les performances électriques de l'ensemble des OTFTs imprimés. Dans la première partie (§VI.A), les caractéristiques électriques des OTFTs réalisés sur les véhicules-test sont discutées en fonction des conditions de dépôt pour les différents semi-conducteurs (Tr I). Ensuite, dans la seconde partie (§VI.B), nous confrontons les résultats obtenus pour différents couples semi-conducteur organique/électrodes source et drain (SCO/S&D) imprimés sur wafer silicium oxydé (Tr II). Les performances intrinsèques des OTFTs sont finalement considérées moyennant la prise en compte de l'effet des résistances d'accès. La dernière partie (§VI.C) est dédiée aux performances des transistors imprimés sur support souple (Tr III).

### ***A. Optimisation des conditions de dépôt du semi-conducteur organique***

#### **1. Poly(3-hexylthiophène) régiorégulier (P3HT)**

##### **a) Effet de la fonctionnalisation de surface**

La figure VI.1 montre les caractéristiques électriques de transistors à base de P3HT réalisés sur les structures-test avec une géométrie interdigitée pour différentes longueurs de canal. Le P3HT a été imprimé par jet dans le chlorobenzène (CHB) (10 mg/mL), et les dispositifs ont subi un recuit à 120°C pendant 30 min sous faible vide (0,5 bar). L'épaisseur de la couche semiconductrice mesurée par profilométrie mécanique est comprise entre 30 et 50 nm.

L'effet de la fonctionnalisation de surface par une SAM sur la mobilité mesurée dans les transistors à base de P3HT est largement reporté dans la littérature ([2], par exemple). Ainsi, nous l'avons appliquée à nos dispositifs par greffage d'une couche d'OTS à la surface de l'oxyde de grille. La figure VI.2 présente les résultats que nous avons obtenus, la procédure de dépôt et de recuit est identique au cas précédent.

La figure VI.3 récapitule les mobilités mesurées pour chaque régime de fonctionnement du transistor, linéaire et saturation, avant et après fonctionnalisation pour différents métaux utilisés pour les électrodes S&D.

Une augmentation de la mobilité (multipliée par un facteur 4-5) dans les 2 régimes est obtenue lorsque le P3HT est déposé sur l'OTS. Nous avons vu que dans les OTFTs (§II.C), les charges induites dans le canal par l'effet de champ sont confinées sur les premières monocouches à l'interface SCO/isolant. Ainsi, le degré d'organisation à cette interface est d'une importance majeure pour obtenir des mobilités élevées.

## VI. CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE DES TRANSISTORS ORGANIQUES IMPRIMÉS

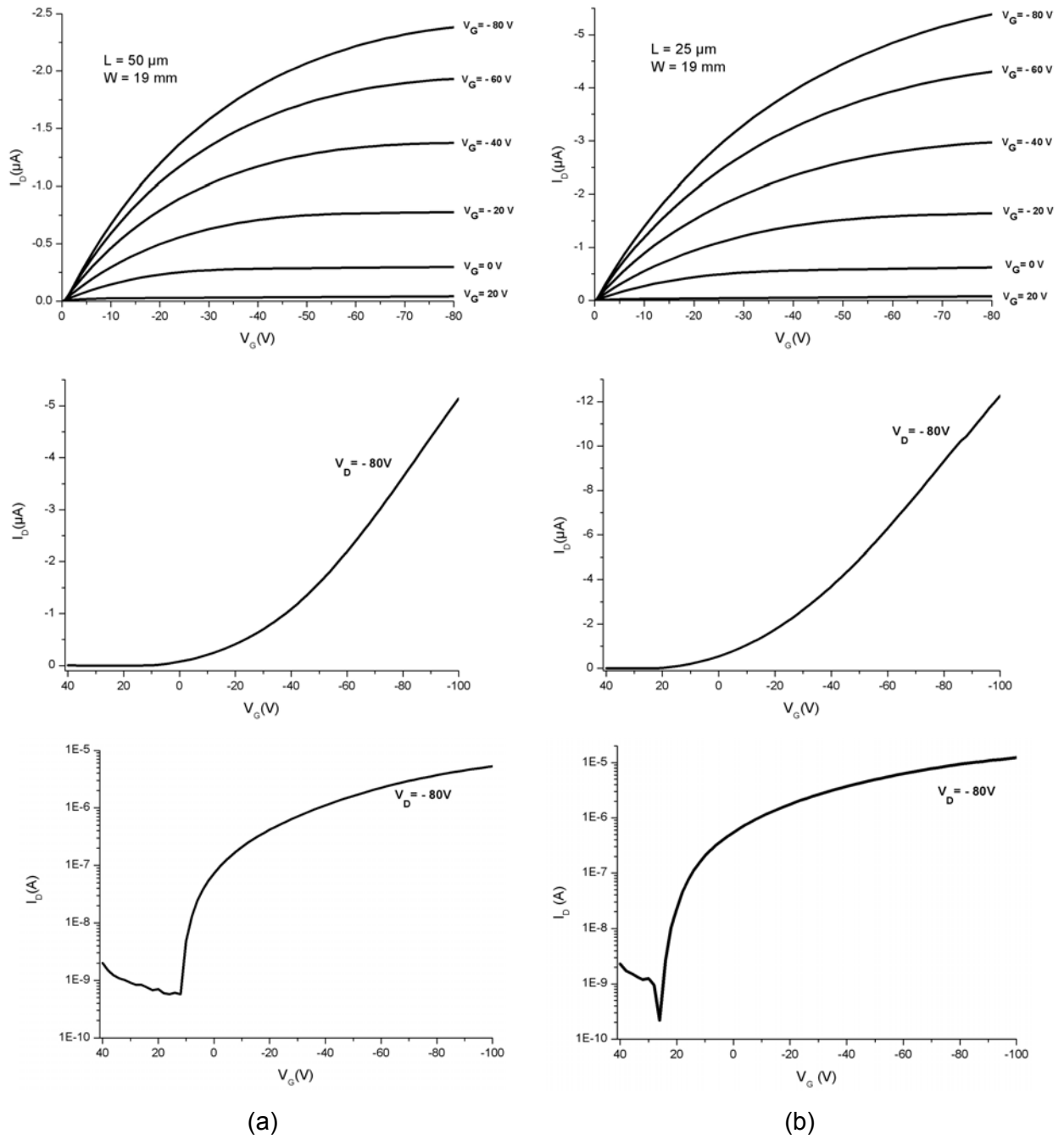


Fig. VI.1 : Courbes de sortie et de transfert de transistors interdigités à base de P3HT ( $L=50\mu\text{m}$  (a),  $L=25\mu\text{m}$  (b)) (S&D en or)

## VI. CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE DES TRANSISTORS ORGANIQUES IMPRIMÉS

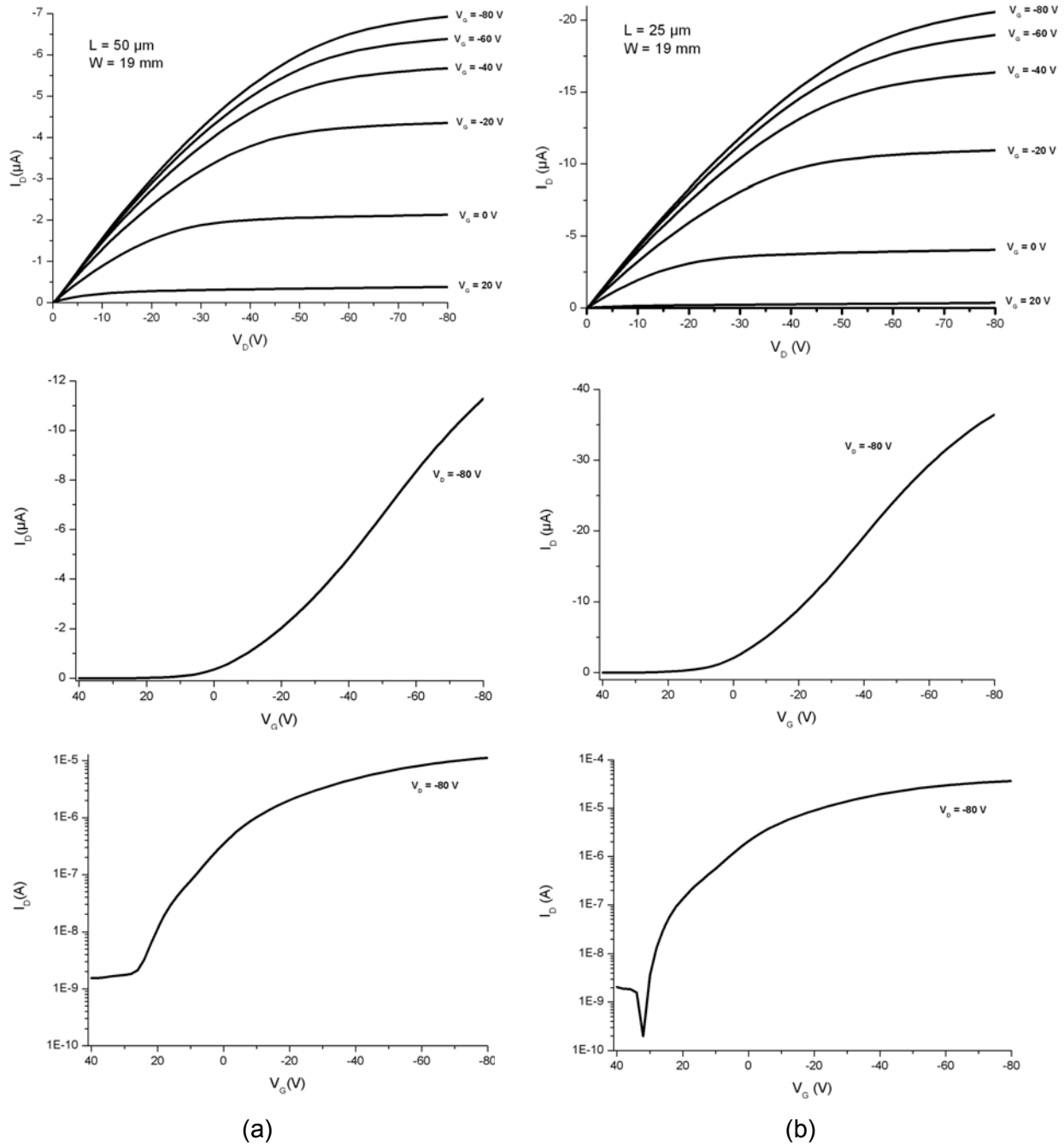


Fig. VI.2 : Courbes de sortie et de transfert de transistors interdigités à base de P3HT avec oxyde de grille fonctionnalisé avec de l'OTS ( $L=50\mu\text{m}$  (a),  $L=25\mu\text{m}$  (b)) (S&D en or)

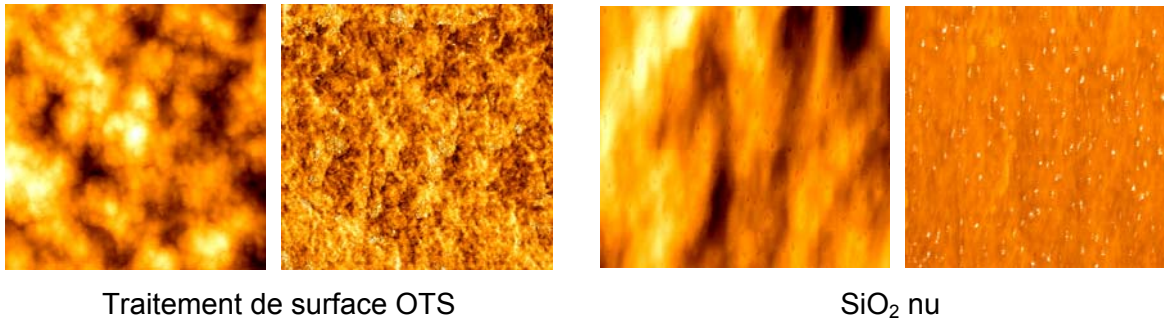
S&D	SAM	$\mu_{\text{lin}} (\text{cm}^2/\text{Vs})$	$\mu_{\text{sat}} (\text{cm}^2/\text{Vs})$
Au		$2,6 \cdot 10^{-4} \pm 0,4$	$2,7 \cdot 10^{-4} \pm 0,3$
Au	OTS	$9,7 \cdot 10^{-4} \pm 1,3$	$1,5 \cdot 10^{-3} \pm 0,5$
Pt	OTS	$1,6 \cdot 10^{-3} \pm 0,6$	$1,8 \cdot 10^{-3} \pm 0,1$

Fig. VI.3 : comparaison des mobilités extraites en régime linéaire et de saturation pour des transistors interdigités avec des électrodes S&D en Au ou Pt avec et sans fonctionnalisation

D'une part, le traitement thermique (30 min à  $120^\circ\text{C}$ ) des films de P3HT améliore leur cristallinité. Des études par diffraction des rayons X montrent un réarrangement des chaînes



et l'apparition d'une phase lamellaire [3]. Des clichés réalisés en mode tapping au microscope à force atomique (AFM) (Fig. VI.4) montrent que la cristallinité du P3HT déposé sur OTS est accrue comparée au dépôt réalisé sur wafer nu.



**Fig. VI.4 : Images topographique (à gauche) et de phase (à droite) réalisées à l'AFM pour le P3HT déposé sur SiO<sub>2</sub> nu et après fonctionnalisation de surface (1 µm x 1 µm)**

D'autre part, de par sa structure lamellaire, le P3HT peut présenter des domaines ordonnés avec 2 orientations différentes en fonction des conditions de dépôt (Fig. VI.5) [1] : la première où le plan médian de la macromolécule est parallèle au substrat, et la seconde où il est perpendiculaire, pour laquelle la mobilité augmente jusqu'à un facteur 100 [1].



**Fig. VI.5 : Orientations des domaines ordonnés du P3HT par rapport au substrat : parallèle (a) et perpendiculaire (b) [adaptée de 1]**

Kline et al. [2] ont montré par diffraction X que la proportion des domaines présents à l'interface avec un empilement perpendiculaire augmente lorsque que l'on passe sur un oxyde fonctionnalisé avec l'OTS. Le traitement de surface avec l'OTS a donc pour effet de privilégier l'apparition de la structure présentant un empilement des chaînes plus favorable au transport, ce qui explique également la mobilité plus élevée mesurée sur OTS.

Les électrodes S&D en Pt présentent un travail de sortie plus élevé que l'Au, ce qui explique les meilleures mobilités obtenues (Fig. VI.3). En effet, l'efficacité de l'injection des charges dans le SCO de type p augmente avec le travail de sortie (cf. §II.C.4).

### b) Stabilité – Dopage

Il a d'ores-et-déjà été démontré que les OTFTs à base de P3HT réalisés à l'air ambiant présentent une mobilité plus faible et un ratio On/Off très réduit [1]. Néanmoins, nous avons constaté que si la mesure est effectuée immédiatement après la réalisation du dispositif (recuit inclus), on obtient un ratio On/Off relativement élevé ( $\sim 10^4$ ). Par contre, les

## VI. CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE DES TRANSISTORS ORGANIQUES IMPRIMÉS

caractéristiques électriques évoluent ensuite très vite au cours du temps (Fig. VI.6). Nous associons cette évolution au dopage de la couche de P3HT. Le courant augmentant au cours du temps, cela indique que le niveau de dopage de la couche de SCO augmente, réduisant sa résistance. La figure VI.7 présente les principaux paramètres du transistor immédiatement après réalisation et après 16h à l'air.

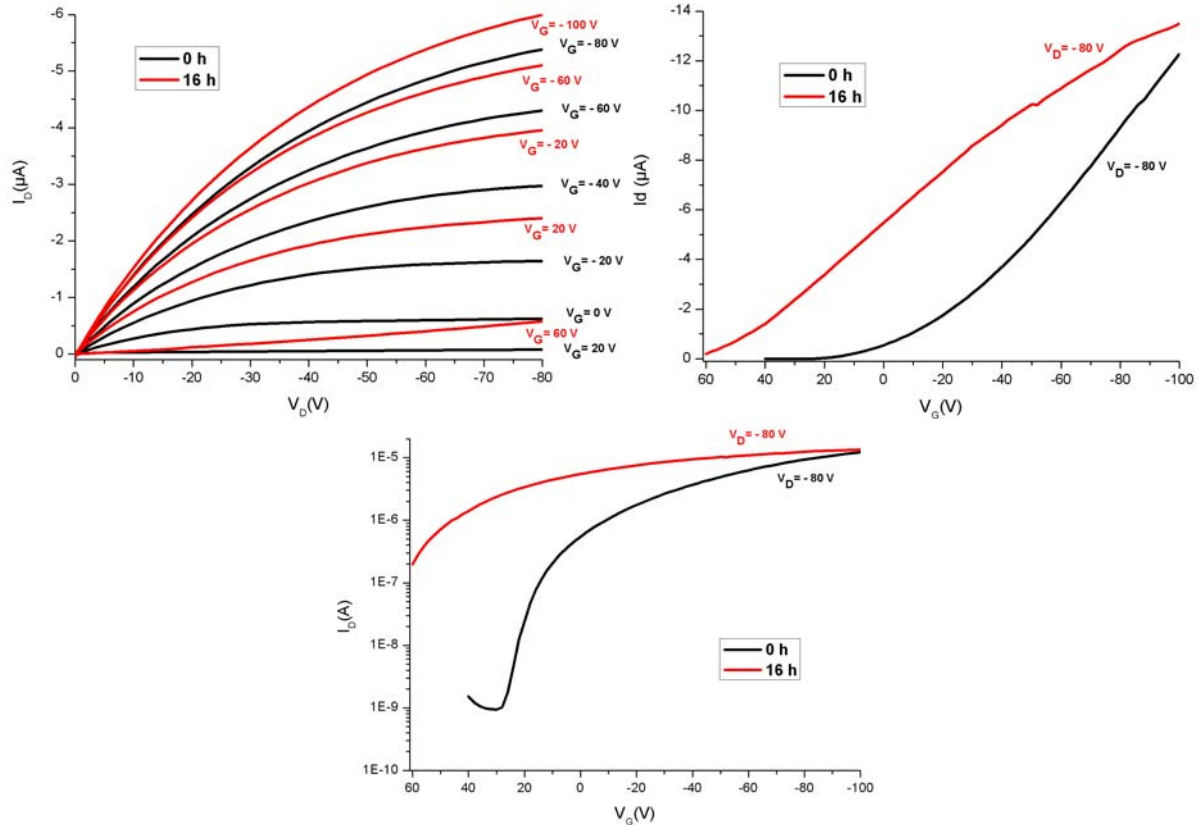


Fig. VI.6 : Evolution dans le temps des caractéristiques électriques d'un transistor à base de P3HT ( $L = 25 \mu\text{m}$ ,  $W = 19 \text{mm}$ , S&D en or)

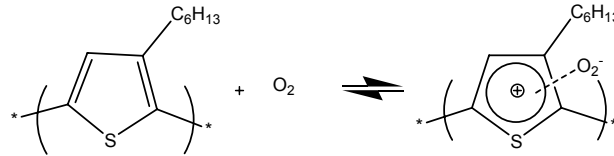
	On/Off ratio	$V_T$ (V)	$V_{SO}$ (V)	$\mu_{lin}$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	$\mu_{sat}$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )
Transistors mesurés immédiatement	$1,1 \cdot 10^4 \pm 0,7$	$33 \pm 7$	$29 \pm 9$	$2,6 \cdot 10^{-4} \pm 0,4$	$2,7 \cdot 10^{-4} \pm 0,3$
Transistors mesurés après 16 h	$< 10$	$> 60$	$> 60$	$1,9 \cdot 10^{-4} \pm 0,7$	$2,5 \cdot 10^{-4} \pm 0,5$

Fig. VI.7 : Evolution dans le temps des principaux paramètres de transistors à base de P3HT ( $L = 25 \mu\text{m}$ ,  $W = 19 \text{mm}$ , S&D en or)

La tension de seuil  $V_T$  mesurée immédiatement après réalisation est positive, il existe donc d'ores-et-déjà un certain niveau dopage de type p dans le P3HT qui s'est établi durant la réalisation du transistor. Le transistor laisse passer un courant même pour une tension de grille nulle : on le qualifie de « normally-on ».

En effet, par transfert de charge, l'oxygène peut former un complexe avec le P3HT [5] (Fig. VI.8). Dans ce cas, le P3HT est un donneur d'électrons et l'oxygène, avec son affinité électronique élevée, un accepteur d'électrons. La formation de ce complexe introduit des

porteurs de charge dans le P3HT massif, et ainsi augmente le courant  $I_{\text{Off}}$  et, par conséquent, réduit le ratio On/Off du transistor au cours du temps. Expérimentalement, le courant mesuré à  $V_G=0V$  augmente avec l'épaisseur du SCO, ce qui confirme qu'il s'agit bien d'un dopage dans le volume du SCO. L'augmentation de ce courant peut être également due à une meilleure ohmicité du contact. De fait, comme montré au §II.C.4, le contact devient plus ohmique lorsque le dopage du SCO augmente.



**Fig. VI.8 : Formation d'un complexe par transfert de charge entre le P3HT et l'oxygène [5]**

En plus de réduire le ratio On/Off, le dopage de type p induit un décalage de  $V_T$  (et de  $V_{SO}$ ) vers des tensions positives (Fig. VI.6 et 7). Cela est dû à la contribution de la concentration de porteurs de charges libres induits par le dopage à la tension de seuil  $V_T$ . Ce décalage croît avec le niveau de dopage.

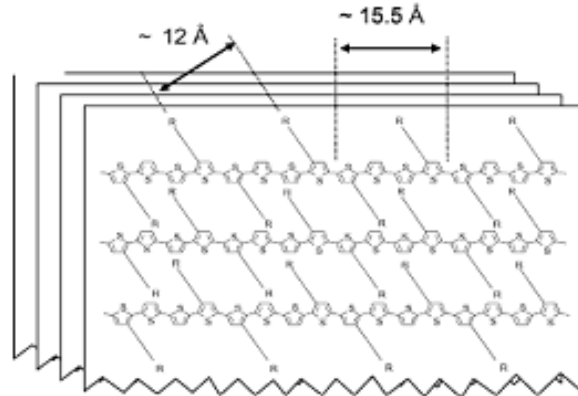
Ce dopage gêne l'observation du régime de saturation et, si il est très important, on n'observe quasiment plus de modulation du courant. On peut expliquer ce comportement en modélisant le canal par 2 résistances en parallèle : la résistance du canal formé par effet de champ  $R_{\text{canal}}$ , et la résistance du matériau massif (bulk)  $R_b$  non affectée par l'effet de champ. Lorsque le matériau n'est pas dopé,  $R_b \gg R_{\text{canal}}$ , le circuit équivalent est constitué par  $R_{\text{canal}}$ . Lorsque le dopage augmente, et que les résistances deviennent du même ordre de grandeur,  $R_b \sim R_{\text{canal}}$ , la modulation du courant par effet de champ diminue. Lorsque que le dopage est très important,  $R_b > R_{\text{canal}}$ , on n'observe plus de modulation de courant par effet de champ, l'ensemble du courant traversant la structure se fait par le matériau massif et non plus au niveau du canal.

Pour éliminer ou limiter l'effet de ce dopage, il est nécessaire de réaliser l'ensemble du procédé sous vide. Une autre possibilité consiste à dödoper la couche par un long recuit sous ultra-vide. D'un point de vue industriel, aucune de ces deux approches n'est satisfaisante. Il est donc préférable de prendre d'ores-et-déjà en compte que la réalisation d'un dispositif à l'air ambiant est un grand pas vers l'application. On va donc chercher à se focaliser sur des SCOs stables au moins sur l'échelle de temps correspondant au procédé. Ensuite, on pourra envisager d'encapsuler les dispositifs afin que les propriétés du produit restent stables à plus long terme.

## **2. Poly(3,3''-didodécylquarterthiophène) (PQT-12)**

Par greffage de substituants alkyles à des positions bien définies, le PQT-12 présente une bonne solubilité mais également la capacité de s'auto-organiser grâce aux interactions

de ces chaînes alkyles substituées. La longueur d'un monomère du PQT-12 est de 15,5 Å et l'espacement entre les chaînes alkyles orientées du même côté est de 12 Å (Fig. VI.9) [6]. Cet espacement de 12 Å, supérieur à celui du P3HT valant 7,8 Å (Fig. VI.5), avec des chaînes alkyles suffisamment longues ( $R=C_{12}H_{25}$ ) permet au PQT-12 de s'auto-assembler plus efficacement par inter-digitation des chaînes alkyles de molécules voisines, formant une structure lamellaire avec un empilement  $\pi$  sur de plus grande distance à l'état solide.



**Fig. VI.9 : Représentation schématique de la structure lamellaire de l'empilement des chaînes de PQT-12 [6]**

**a) Température et temps de recuit**

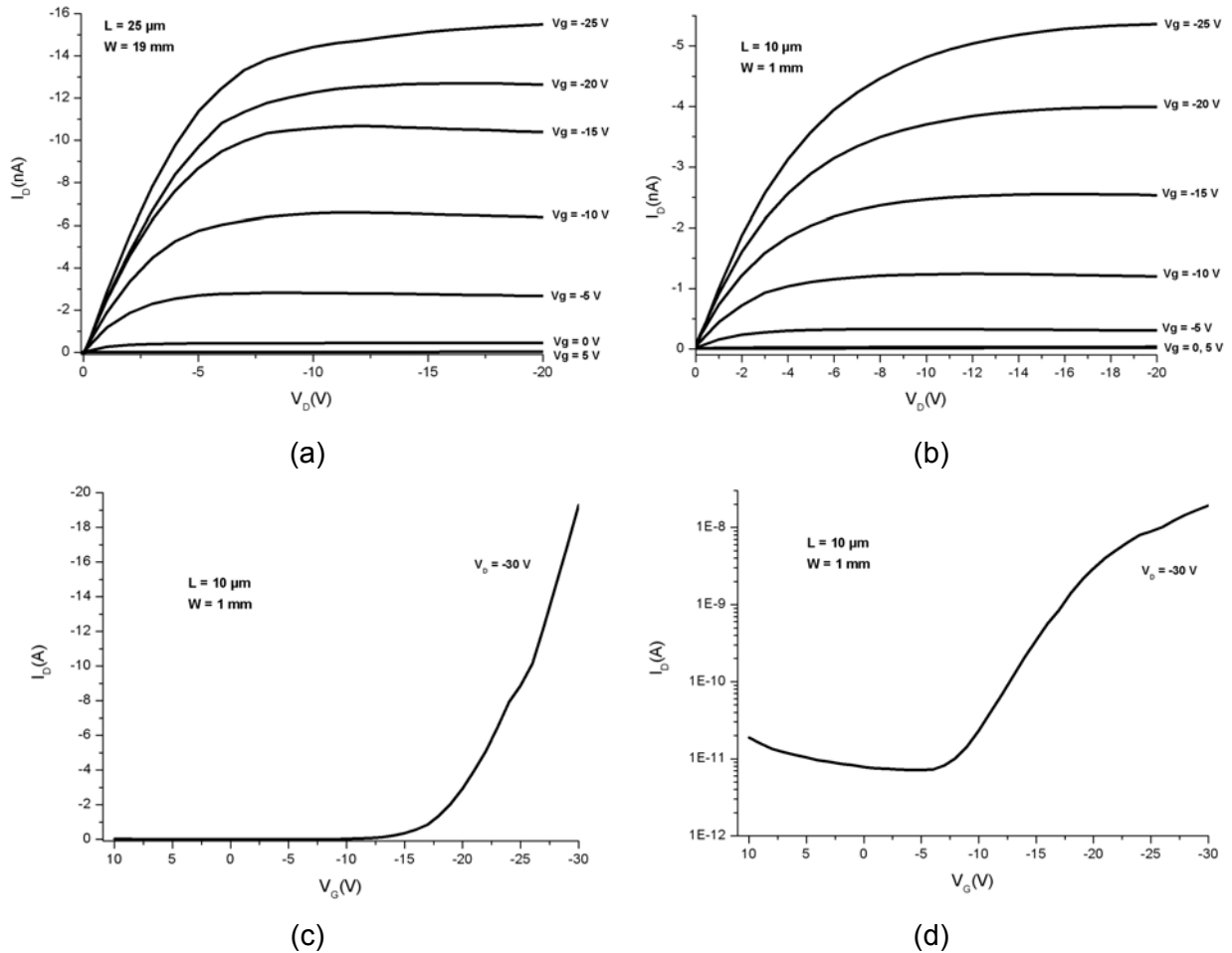
L'analyse thermique du PQT-12, réalisée au §IV.B.3, a montré l'existence de 2 transitions de phase à relativement basse température autour de 90 et 110 °C, correspondant respectivement aux transitions de phase cristal-cristal liquide et cristal liquide-isotrope. Ainsi, il faut définir un recuit optimal permettant de tirer parti de ces transitions de phase pour améliorer l'empilement des chaînes, et donc la mobilité des porteurs de charge. La figure VI.10 récapitule les paramètres électriques extraits des transistors pour différents recuits réalisés sous faible vide (0,5 bar).

Conditions de recuit	$\mu_{in}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$\mu_{sat}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	On/Off ratio	$V_T$ (V)
80°C pendant 1h (*)	$2,7 \cdot 10^{-5} \pm 0,2$	$7,2 \cdot 10^{-5} \pm 1,1$	$3,2 \cdot 10^3 \pm 0,5$	$-3,8 \pm 1,5$
80°C pendant 16 h (*)	$4,3 \cdot 10^{-5} \pm 0,8$	$7,3 \cdot 10^{-5} \pm 0,2$	$2,9 \cdot 10^3 \pm 1,1$	$-8,7 \pm 0,9$
1 <sup>er</sup> palier : 80°C pendant 1h (*) 2 <sup>nd</sup> palier : 100°C pendant 30 min	$1,4 \cdot 10^{-4} \pm 0,1$	$1,9 \cdot 10^{-4} \pm 0,1$	$4,3 \cdot 10^3 \pm 1,3$	$-6,9 \pm 0,5$
130°C pendant 30 min (*)	$3,6 \cdot 10^{-4} \pm 0,1$	$6 \cdot 10^{-4} \pm 0,6$	$1,5 \cdot 10^3 \pm 0,4$	$7 \pm 1$
1 <sup>er</sup> palier : 80°C pendant 1h (*) 2 <sup>nd</sup> palier : 130°C pendant 30 min	$6,6 \cdot 10^{-4} \pm 1$	$9,2 \cdot 10^{-4} \pm 0,9$	$1,7 \cdot 10^3 \pm 0,3$	$4,2 \pm 0,6$
1 <sup>er</sup> palier : 80°C pendant 1h (**) 2 <sup>nd</sup> palier : 130°C pendant 30 min	$6,6 \cdot 10^{-4} \pm 0,2$	$8 \cdot 10^{-4} \pm 0,1$	$1,2 \cdot 10^5 \pm 0,8$	$-19,5 \pm 1,5$

**Fig. VI.10 : Principaux paramètres électriques des transistors à base PQT-12 en fonction des conditions de recuit (S&D en or), structures-test avec un oxyde de grille de 150 nm (\*) et 300 nm (\*\*)**

## VI. CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE DES TRANSISTORS ORGANIQUES IMPRIMÉS

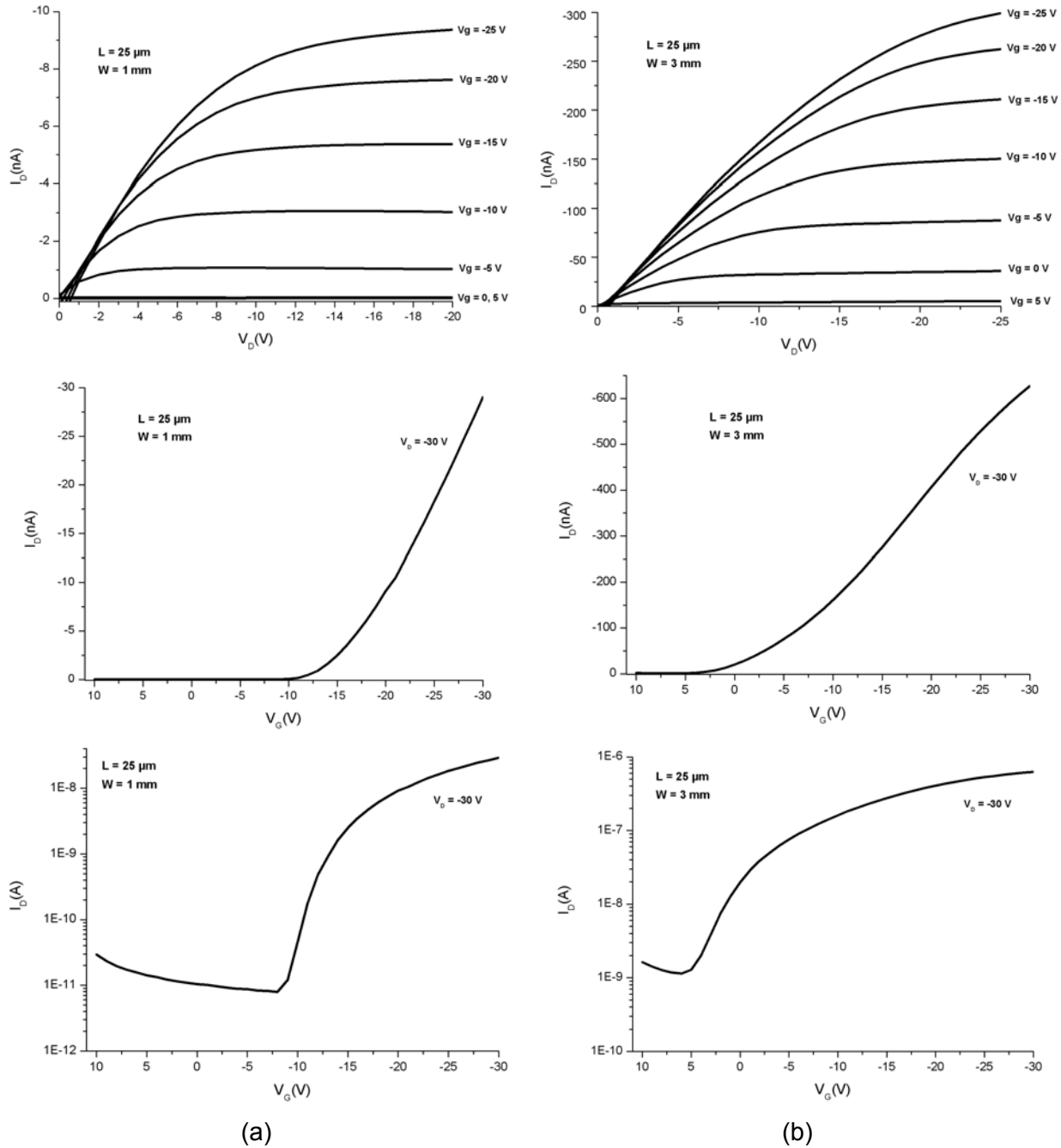
La figure VI.11 présente les caractéristiques électriques de transistors à base de PQT recuit à 80°C pendant 1h et 16h. L'objectif de ce recuit est d'évaporer le solvant sans que la température ne dépasse celle des transitions de phase. Les mobilités mesurées sont faibles (maximum de  $7,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  dans le régime de saturation) et augmentent légèrement avec le temps du recuit.



**Fig. VI.11 : Courbes de sortie d'un transistor à base de PQT-12 recuit à 80°C pendant 1h, courbes de sortie (b) et de transfert (c,d) d'un transistor à base de PQT-12 recuit à 80°C pendant 16 h (S&D en or, oxyde de grille de 150 nm)**

La figure VI.12 (a) représente les caractéristiques électriques du transistor ayant subi un 2<sup>nd</sup> palier de traitement thermique à 100°C (au-dessus de la température de transition cristal-cristal liquide mais en dessous de celle de la transition cristal liquide-isotrope) après un premier palier à 80°C pour évaporer le solvant. La mobilité mesurée est multipliée par un facteur 3 montrant une réorganisation du PQT-12. En effet, le passage du PQT-12 dans sa phase cristal liquide lors du second palier, où les chaînes sont plus mobiles, permet un réarrangement des chaînes et, ainsi, augmente la proportion des domaines ordonnés.

## VI. CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE DES TRANSISTORS ORGANIQUES IMPRIMÉS

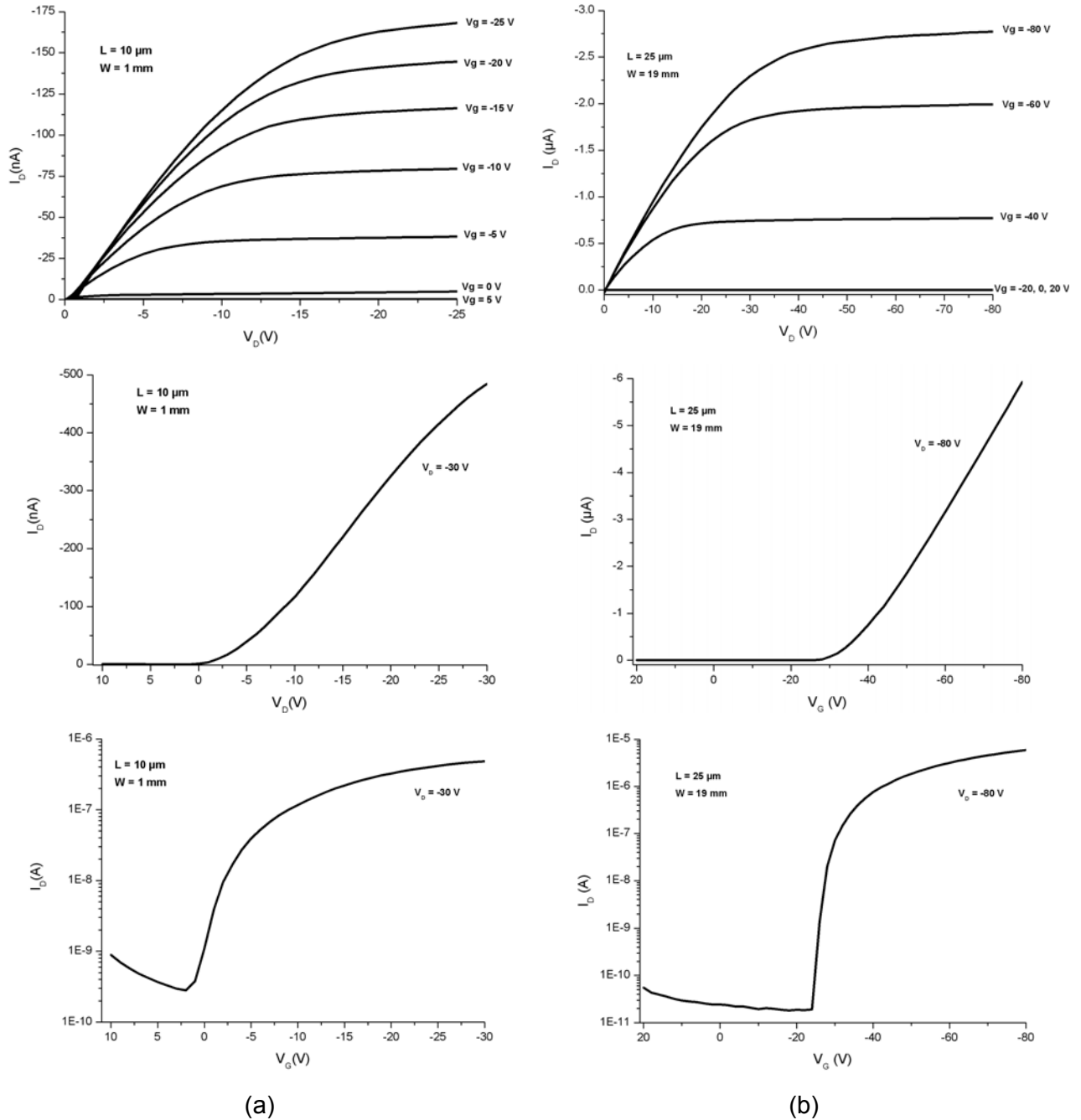


**Fig. VI.12 : Courbes de sortie et de transfert de transistors à base de PQT-12 après un recuit avec un 2<sup>nd</sup> palier à 100°C pendant 30 min (a), après un recuit à 130°C pendant 30 min (S&D en or, oxyde de grille de 150 nm)**

Lors du recuit à 130°C (Fig. VI.12 (b)), le PQT-12 se trouve dans sa phase isotrope, pour laquelle les chaînes sont encore plus mobiles que dans la phase cristal liquide, les chaînes vont donc pouvoir bouger sur de plus grandes distances pour se réorganiser. Ainsi, après refroidissement, le film présentera une proportion de domaines ordonnés avec une structure lamellaire plus élevée. Par conséquent, la mobilité des porteurs dans le matériau est accrue :  $\mu_{\text{sat}} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (multipliée par un facteur 8 par rapport au cas où l'on évapore simplement le solvant).

## VI. CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE DES TRANSISTORS ORGANIQUES IMPRIMÉS

Notre interprétation est validée par les travaux de Ong et al. [6][16]. Des études par diffraction des rayons X montrent l'apparition de pics de diffraction dans un film de PQT-12 recuit au dessus de sa température d'isotropisation, et donc l'apparition d'un état cristallin dans le film.



**Fig. VI.13 : Courbes de sortie et de transfert de transistors à base de PQT-12 après un recuit avec un 2<sup>nd</sup> palier à 130°C pendant 30 min avec une épaisseur d'oxyde de grille de 150 nm (a), et 300 nm (b) (S&D en or)**

La figure VI.13 présente les caractéristiques électriques de transistors réalisés avec différentes épaisseurs d'oxyde de grille, 150 et 300 nm, pour lesquelles nous avons réalisé un 1<sup>er</sup> palier pour l'évaporation du solvant, puis un 2<sup>nd</sup> palier au dessus de la température d'isotropisation. Au vue des valeurs extraites plus élevées pour les mobilités (facteur 1,5-2),

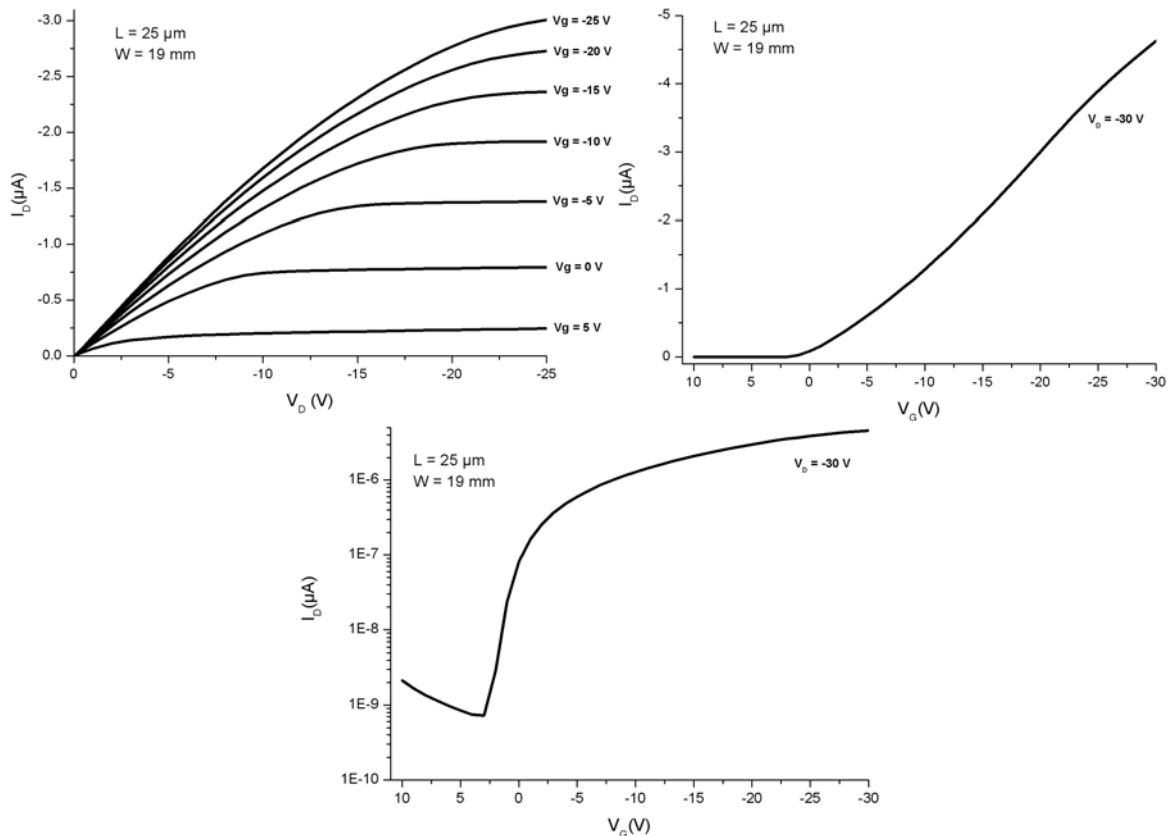
la présence d'un premier recuit pour l'évaporation du solvant avant de dépasser la température d'isotropisation améliore l'organisation du film.

Pour l'ensemble de ces dispositifs, des analyses AFM sont en cours pour valider la corrélation entre la mobilité extraite et la cristallinité du film.

Nous allons faire un bref aparté concernant les courants de fuite. Nous avons mis en évidence la présence d'un courant de fuite parasite à travers la grille sur certains échantillons, en particulier lorsque  $I_D$  ne passe pas par zéro lorsque  $V_D$  est nulle (Fig. VI.12 et 13(a)). Cela modifie les données expérimentales et altère leur interprétation. Néanmoins, bien que les résultats montrent fréquemment sa présence [8-9], ce courant de fuite est rarement vérifié, ou du moins pas reportée, dans la littérature.

### b) Fonctionnalisation de surface

A l'image de ce qui a été réalisé pour le P3HT, nous avons greffé une SAM, toujours l'OTS, à la surface de l'oxyde de grille et réalisé des transistors (Fig. VI.14). La figure VI.15 confronte les résultats avec et sans cette fonctionnalisation de surface.



**Fig. VI.14 : Courbes de sortie et de transfert de transistors à base de PQT-12 avec S&D en Au et une épaisseur d'oxyde de grille de 150 nm**

La mobilité extraite augmente d'un facteur 1,5 dans les 2 régimes après la fonctionnalisation pour atteindre  $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  en régime de saturation. La raison de cette amélioration est similaire au cas du P3HT. De fait, Ong et al. ont montré la formation d'un empilement  $\pi$



## **VI. CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE DES TRANSISTORS ORGANIQUES IMPRIMÉS**

lamellaire dans le film, avec une orientation préférentielle des plans perpendiculairement au plan du substrat sur un oxyde fonctionnalisé avec de l'OTS [6]. Cette orientation favorisant le transport, la mobilité mesurée est plus élevée. Cela suggère que les chaînes alkyles de la monocouche aident l'empilement lamellaire à se former de telle sorte que l'empilement  $\pi$ - $\pi$  soit orienté parallèlement à la surface fonctionnalisée.

	$\mu_{lin}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$\mu_{sat}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	On/Off ratio	V <sub>T</sub> (V)
<b>Wafer nu</b>	6,6.10 <sup>-4</sup> +/- 1	9,2.10 <sup>-4</sup> +/- 0,9	1,7.10 <sup>3</sup> +/- 0,3	4,2 +/- 0,6
<b>Oxyde fonctionnalisé OTS</b>	9,1.10 <sup>-4</sup> +/- 0,3	1,4.10 <sup>-3</sup> +/- 0,2	6,4.10 <sup>3</sup> +/- 1,5	6,8 +/- 2,8

**Fig. VI.15 : Principaux paramètres électriques des transistors à base PQT-12 avant et après fonctionnalisation de l'oxyde de grille avec de l'OTS (S&D en or, oxyde de grille de 150 nm)**

A noter, Wu et al. ont reporté que la fonctionnalisation avec un silane comportant une chaîne alkyle plus courte, l'OTS-8 (n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), permet d'améliorer encore la qualité du dispositif, pour atteindre notamment une mobilité de 0,18 cm<sup>2</sup>/Vs [15]. Ils démontrent par la même occasion que l'amélioration de la mobilité n'est pas directement liée à la variation d'énergie de surface, mais plutôt aux interactions spécifiques de la surface avec les chaînes de PQT-12. A ce stade de la rédaction, des tests sont en cours de réalisation.

### **c) Solvant**

Différents transistors ont été fabriqués en imprimant une ligne de PQT-12 à partir de différents solvants, les paramètres extraits sont résumés sur la figure VI.16. Les mobilités extraites sont multipliées par un facteur 3 lorsque que l'impression du PQT-12 est réalisée dans le DCB, comparé au CHB.

<b>Solvant</b>	$\mu_{lin}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$\mu_{sat}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	On/Off ratio	V <sub>T</sub> (V)
<b>CHB</b>	9,1.10 <sup>-4</sup> +/- 0,3	1,4.10 <sup>-3</sup> +/- 0,2	6,4.10 <sup>3</sup> +/- 1,5	6,8 +/- 2,8
<b>DCB</b>	3,2.10 <sup>-3</sup> +/- 0,5	3,7.10 <sup>-3</sup> +/- 0,2	2,3.10 <sup>3</sup> +/- 1,3	8,1 +/- 0,9

**Fig. VI.16 : Principaux paramètres électriques des transistors à base PQT-12 pour des encres formulées avec différents solvants (S&D en or, oxyde de grille de 150 nm fonctionnalisé avec de l'OTS)**

La rapidité d'évaporation du solvant diminue lorsque que le point d'ébullition du solvant augmente ( $T_{eb,CHB} < T_{eb,DCB}$ ), et conduit à une non-uniformité de la ligne dans le cas des solvants trop volatils (cf. §IV). Néanmoins, pour les propriétés électroniques du transistor, ce n'est pas essentiellement la morphologie de la ligne qui influence ses performances électriques mais l'arrangement des macromolécules à l'interface avec l'isolant. Or, le solvant influe également sur la morphologie du dépôt à l'échelle nanométrique en favorisant ou non un empilement bien ordonné des molécules à cette interface. De fait, en plus de la bonne solubilité du PQT-12 dans le DCB, en raison de son point d'ébullition élevé ( $T_{eb,TCB}=213^{\circ}\text{C}$ ),

les macromolécules peuvent s'auto-organiser sur une durée plus longue et former la structure la plus stable thermodynamiquement, qui est l'orientation du plan médian des chaînes orthogonalement au plan du substrat (discutée au-dessus). Par contre, une évaporation rapide limite le temps de cristallisation du polymère, en raccourcissant le temps disponible pour un ré-arrangement et un alignement des chaînes, c'est pourquoi des solvants avec des points d'ébullition plus élevés améliorent la mobilité dans le transistor. De fait, la lente évaporation du solvant facilite le grossissement des domaines ordonnés, les interactions inter-chaînes deviennent alors plus fortes et améliorent significativement le transport de charges. En contrôlant la microstructure du P3HT déposé en spin-coating par le choix du solvant, Chang et al. [7] ont montré une corrélation entre la mobilité et le degré de cristallinité par des mesures de diffraction des rayons X. Nous transposons cette approche au cas du PQT-12 pour expliquer la variation de la mobilité avec le solvant utilisé.

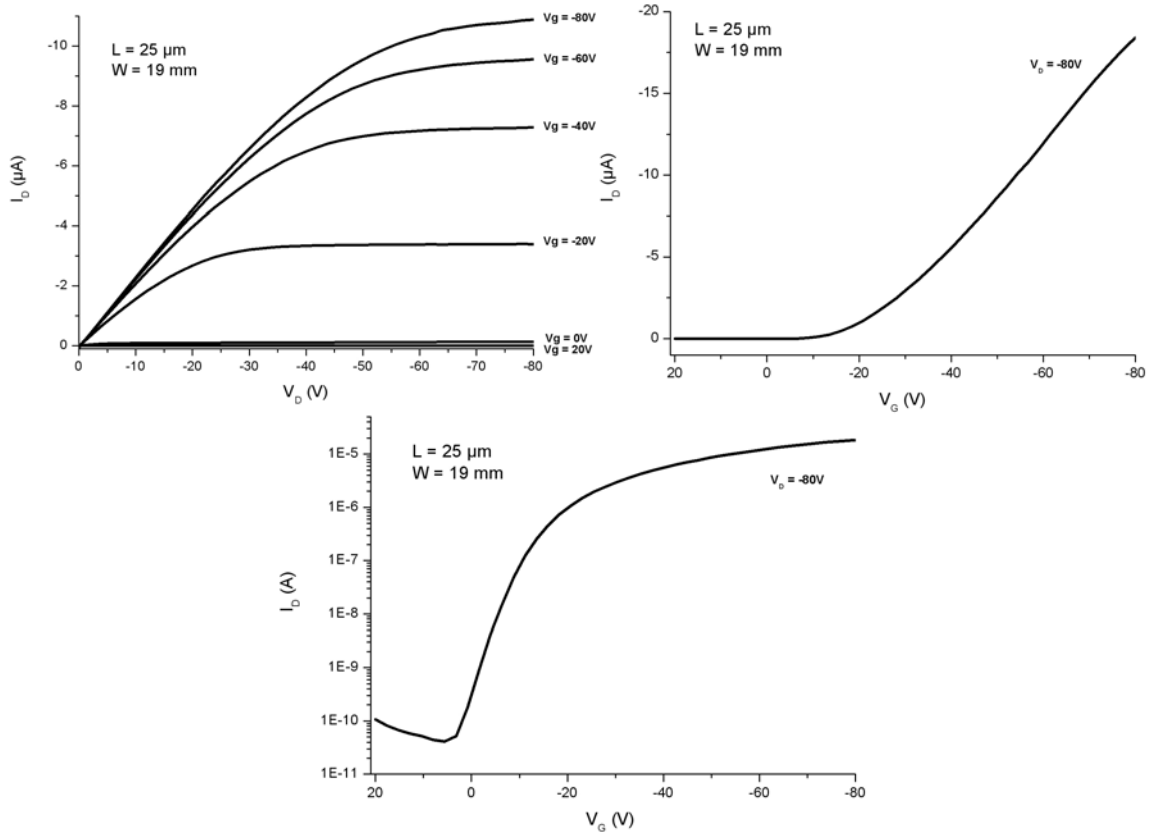
**d) Métal des électrodes S&D**

La figure VI.17 reprend les paramètres électriques extraits lorsque le métal utilisé pour les électrodes S&D varie (dispositifs avec et sans fonctionnalisation de surface). La figure VI.18 présente les caractéristiques électriques d'un transistor avec S&D en Pt sans traitement de surface.

S&D	SAM	$\mu_{lin}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$\mu_{sat}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	On/Off ratio	V <sub>T</sub> (V)
Au (*)		6,6.10 <sup>-4</sup> +/- 1	8.10 <sup>-4</sup> +/- 0,9	1,2.10 <sup>5</sup> +/- 0,8	-19,5 +/- 1,5
Pt (*)		1,3.10 <sup>-3</sup> +/- 0,2	1,4.10 <sup>-3</sup> +/- 0,2	2,5.10 <sup>5</sup> +/- 1,1	3,3 +/- 2,2
Au (**)	OTS	9,1.10 <sup>-4</sup> +/- 0,3	1,4.10 <sup>-3</sup> +/- 0,2	6,4.10 <sup>3</sup> +/- 1,5	6,8 +/- 2,8
Pt (*)	OTS	4,7.10 <sup>-3</sup> +/- 1,1	5,2.10 <sup>-3</sup> +/- 0,9	3,7.10 <sup>4</sup> +/- 1,5	11,5 +/- 5,5

**Fig. VI.17 : Principaux paramètres électriques des transistors à base PQT-12 pour différents métaux utilisés pour S&D (\*oxyde de grille de 300 nm, \*\* oxyde de grille de 150 nm)**

Que cela soit sur un substrat fonctionnalisé ou non, la mobilité extraite croît avec le travail de sortie des électrodes S&D, car cela réduit la barrière de potentiel à l'injection de charge (§II.C.4). Ce point sera discuté plus finement dans le §VI.A.4 lors de l'extraction des résistances de contact.



**Fig. VI.18 : Courbes de sortie et de transfert de transistors à base de PQT-12 avec S&D en Pt et une épaisseur d'oxyde de grille de 300 nm**

**e) Stabilité – Dopage**

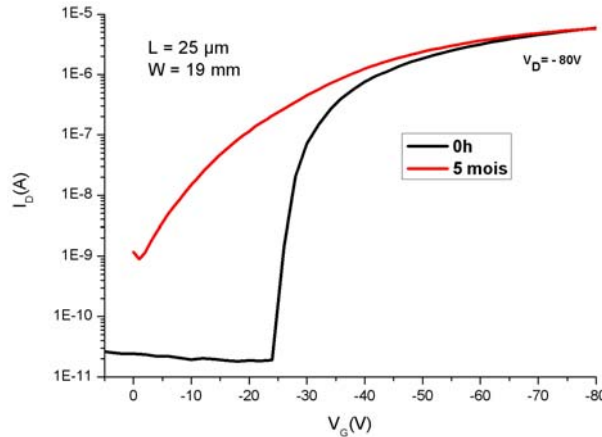
Les figures VI.19 et VI.20 présente respectivement l'évolution des paramètres électriques et de la courbe de transfert après un vieillissement à l'air dans l'obscurité durant 5 mois de transistors à base de PQT-12.

	<b>On/Off ratio</b>	<b>V<sub>T</sub> (V)</b>	<b>V<sub>so</sub> (V)</b>
Transistors mesurés immédiatement	1,2.10 <sup>5</sup> +/- 0,8	-21 +/- 2,5	-23 +/- 3
Transistors mesurés après 5 mois	3,5.10 <sup>3</sup> +/- 1,7	- 10 +/- 3,7	-1,5 +/- 4

**Fig. VI.19 : Evolution dans le temps des principaux paramètres de transistors à base de PQT12 (S&D en or)**

Les ratios On/Off élevés obtenus à l'air atteste significativement de la meilleure stabilité du PQT-12 par rapport au P3HT. On observe cependant une évolution des performances des dispositifs mais sur une échelle de temps plus longue. En effet, pour le P3HT, cette évolution est à l'échelle de quelques heures, après 16h le ratio On/Off est <10. Pour le PQT-12, cette même évolution est à l'échelle de quelques mois. Après 5 mois, on peut constater différents signes attestant d'un dopage du PQT-12 :

- une augmentation du courant  $I_{off}$  et donc une diminution du ratio On/Off. Il faut noter que ce dernier reste néanmoins  $> 10^3$
- un décalage de  $V_T$  (et  $V_{SO}$ ) vers des tensions positives ( $\Delta V_T = 11$  V et  $\Delta V_{SO} = 21,5$  V), mais celui-ci reste négatif
- un accroissement de l'offset entre  $V_T$  et  $V_{SO}$

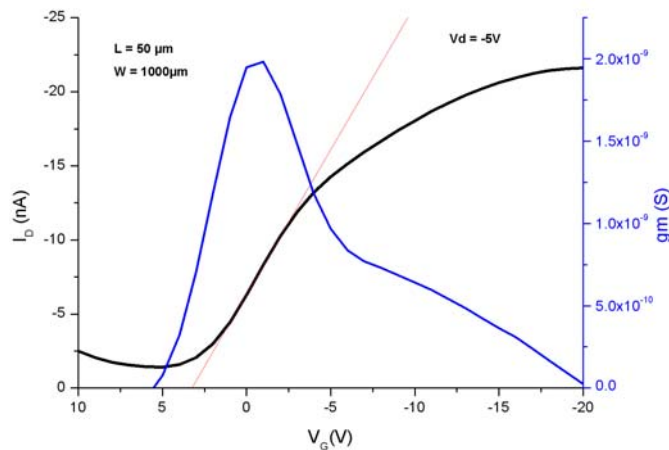


**Fig. VI.20 : Evolution dans le temps de la courbe de transfert d'un transistor à base de PQT-12**

Sa meilleure stabilité à l'oxydation est confirmée par son potentiel d'ionisation plus élevé de 0,1-0,2 eV par rapport au P3HT ( $IP_{PQT12}=5,1-5,2$  eV).

### 3. Dépendance de la mobilité avec la tension de grille

Un point important sur lequel il est nécessaire de revenir expérimentalement est la variation de la mobilité avec la tension de grille  $V_G$  en régime linéaire [10]. Sur la figure VI.21, la dépendance de la transconductance  $g_m$  avec la tension de grille  $V_G$  est représentée. Cette grandeur étant directement proportionnelle à la mobilité, on observe donc expérimentalement la variation de la mobilité avec  $V_G$ .



**Fig. VI.21 : Courbe de transfert (noir) et calcul de la transconductance (bleu) pour un transistor à base de PQT-12 (S&D en or, fonctionnalisation OTS)**

Pour expliquer cette variation, on peut reprendre l'approche utilisée pour les transistors à base de silicium amorphe [13]. L'augmentation de la tension de grille entraîne une augmentation de la densité de charge, or la mobilité dépend de cette densité de charge.

Pour de faibles tensions de grille, les niveaux occupés sont ceux correspondants aux pièges situés au milieu du gap (pièges profonds). Les porteurs de charges se trouvent alors dans des niveaux de basses énergies et ne participent pas ou peu au transport : la mobilité est faible.

Lorsque  $V_g$  augmente, une fois les sites pièges profonds remplis, les porteurs de charges commencent à occuper des sites de plus hautes énergies, localisés dans la bande HOMO pour les trous. Dès lors, la densité de sites disponibles pour les porteurs de charges est beaucoup plus élevée et le transport est facilité d'où l'augmentation de la mobilité.

Néanmoins, on voit que la mobilité passe par un maximum puis décroît. Une des origines possibles de cette diminution vient des résistances de contact. De fait, lorsque  $I_D$  augmente, elles ne sont plus négligeables [11]. Cette hypothèse a été validée par les travaux de Bürgi et al. [12] qui ont montré que, en s'affranchissant des résistances de contact, la mobilité calculée continue de croître avec la tension de grille.

## 4. Résistances de contact

### a) Méthode d'extraction

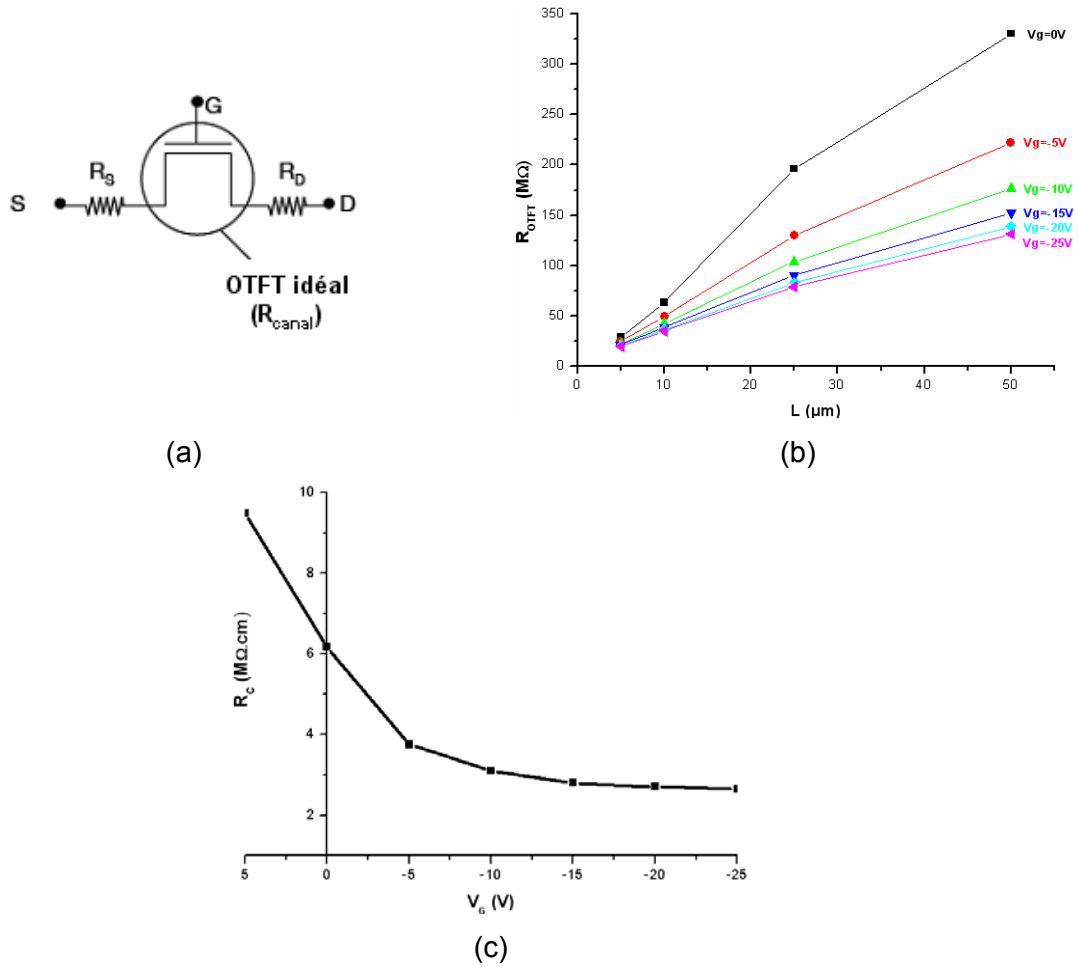
La mobilité mesurée, ou mobilité apparente, d'un transistor à effet de champ contient 2 contributions (Fig. VI.22(a)):

- la mobilité intrinsèque du canal,  $\mu_{int}$
- les résistances de contact S&D

La résistance du canal  $R_{canal}$  est proportionnelle à la longueur  $L$  de celui-ci, alors que les résistances de contact sont indépendantes de cette même longueur  $L$ . Ainsi, par la mesure d'une série de transistor avec les mêmes caractéristiques mais des longueurs de canal différentes, on peut mesurer la part respective de ces 2 contributions, c'est le « Transmission Line Model » (TLM) [17-19]. La résistance totale  $R_{OTFT}$  du dispositif est la somme de la résistance du canal  $R_{canal}$  et des résistances de contact  $R_C$  (relation (1)) (Fig. VI.22(a)).

$$R_{OTFT} = \left( \frac{\partial V_D}{\partial I_D} \right)_{V_G, V_D \rightarrow 0} = R_{canal} + R_C = \frac{L}{W \mu_{int} C_i (V_G - V_{T,int})} + R_C \quad (1)$$

On mesure la résistance totale d'une série de transistors de différentes longueurs de canal et on trace  $R_{OTFT}$  en fonction de  $L$  (Fig. VI.22(b)). La pente de la régression linéaire nous donne la résistance intrinsèque du canal et l'ordonnée à l'origine (extrapolation à  $L=0 \mu m$ ), la résistance de contact. On fait cela pour plusieurs  $V_G$  afin de voir la variation de  $R_C$  et  $R_{canal}$  avec  $V_G$  (Fig. VI.22(c)).



**Fig. VI.22 : circuit équivalent du transistor réel (a),  $R_{\text{OTFT}}$  en fonction de  $L$  à différentes  $V_G$  pour une série de transistors à base de PQT12 imprimé sur OTS avec S&D en or ( $W = 1 \text{ mm}$ ) (b), représentation des  $R_C$  extraites par la méthode TLM en fonction de  $V_G$  (c)**

La première limitation de cette méthode réside dans le fait que les résistances de contact ne sont pas symétriques au niveau de la source et du drain, nous ne pourrions donc pas dissocier la contribution respective de chacune de ces électrodes.

Dans ce cas, il existe des méthodes alternatives à la TLM. Des mesures AFM en mode Kelvin peuvent être réalisées afin de mesurer le potentiel dans le canal [12,14,21,24], et la chute de potentiel aux électrodes due aux résistances de contact. Ces mesures ont mis en évidence la forte dissymétrie des résistances de contact. En effet, lorsque la hauteur de barrière  $\phi_h$  est significative, la chute de potentiel au niveau des contacts est essentiellement côté source, i.e. l'électrode injectrice de trous.

Des mesures à quatre points peuvent permettre l'extraction des contributions respectives de chacune des électrodes [20]. Deux électrodes supplémentaires sont introduites dans le canal, puis on fait circuler un courant dans le canal et on mesure la chute de potentiel entre ces deux électrodes. Cette méthode donne ainsi accès à la résistance intrinsèque du canal et aux résistances de contact aux électrodes S&D indépendamment. La mise en place de cette

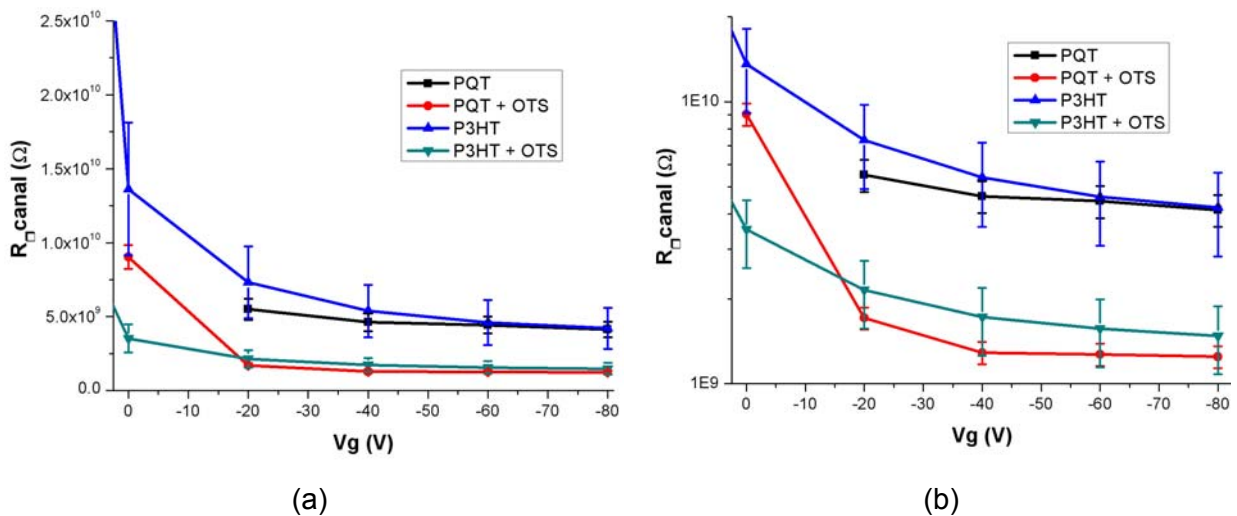
méthode nécessite le design de nouvelles structures de test, c'est pourquoi nous ne l'avons pas mis en place au cours de cette thèse.

Dans notre étude,  $R_c$  rassemble à la fois la contribution de la résistance de contact côté drain et côté source.

La seconde limitation de la TLM est que la méthode est très couteuse en temps et nécessite de mesurer plusieurs dispositifs. De plus, il est possible d'avoir quelques variations des résistances d'un dispositif à l'autre, ce qui conduit à des résultats dispersés sur lesquels il n'est pas évident de faire une régression linéaire. Pour réduire cet effet, nous attachons une attention toute particulière aux conditions expérimentales d'un OTFT à l'autre et les mesurons sur un intervalle de temps court.

### b) Résistance du canal

Tout d'abord, afin de statuer sur la robustesse de la méthode, nous avons confronté les résistances carrées ( $R_{\square\text{canal}}=R_{\text{canal}}W/L$ ) des canaux sur différentes séries de transistor (Fig. VI.23). De fait, cette résistance étant propre à un SCO et à la chimie de la surface sur lequel il est déposé (avec ou sans fonctionnalisation de l'oxyde de grille), elle ne devrait, par exemple, pas varier suivant le métal de l'électrode et d'une série de dispositifs à l'autre réalisée dans les mêmes conditions expérimentales.



**Fig. VI.23 : Graphique d'évolution de la résistance carrée du canal en fonction de  $V_G$  pour le PQT et P3HT avec et sans fonctionnalisation de l'oxyde de grille par l'OTS (échelle linéaire (a) et logarithmique (b))**

Les résistances extraites pour le PQT sont peu dispersées avec un écart relatif de 13 et 9 %, respectivement déposé sur de l'oxyde nu et sur OTS. Au vue des conditions expérimentales, notamment la réalisation des dispositifs à l'air, cette dispersion apparaît comme tout à fait acceptable montrant la robustesse de la technique. Cependant, pour le P3HT, la dispersion est plus élevée : 23 % sur l'oxyde nu et 27 % sur l'oxyde fonctionnalisé. La raison apparente d'une telle dispersion est la faible stabilité du P3HT au dopage à l'oxygène, qui est à l'origine

de rapides variations temporelles des caractéristiques électriques, d'où la dispersion des paramètres extraits (Fig. VI.23).

D'autre part, la discussion des résistances carrées du canal autorise la comparaison des mobilités intrinsèques des SCO. Les mobilités intrinsèques pour le P3HT et le PQT sont supérieures lorsqu'ils sont déposés sur l'OTS, ce qui confirme les mobilités apparentes mesurées dans les transistors. Par contre, si l'on compare le PQT et le P3HT, les mobilités apparentes peuvent être équivalentes alors que les mobilités intrinsèques diffèrent, et inversement. C'est, par exemple, le cas lorsque le SCO est déposé sur OTS avec des électrodes S&D en Au. Les mobilités apparentes sont de  $1,4 \cdot 10^{-3}$  et  $1,5 \cdot 10^{-3}$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$ , respectivement pour le PQT et le P3HT, alors que la mobilité intrinsèque du PQT est plus élevée. Dès lors, pour expliquer ces différences, il faut tenir compte des résistances de contact.

Puisque la mobilité des porteurs est une propriété intrinsèque du matériau et de son interface avec l'isolant, elle devrait être extraite de la résistance du canal et non de la résistance globale du transistor qui comporte les résistances de contact. Néanmoins, pour l'application, c'est bien la mobilité apparente (ou mobilité extrinsèque) du transistor qui va nous intéresser. L'essentiel est de réaliser un transistor avec une mobilité apparente la plus élevée possible, et non d'avoir simplement une mobilité intrinsèque du matériau très élevée. L'idée consiste donc, certes à imprimer un SCO avec une mobilité intrinsèque élevée, mais surtout à réaliser un contact très peu résistif sur ce matériau pour obtenir une mobilité apparente proche de la mobilité intrinsèque.

### **c) Evolution avec la tension de grille**

Sur l'ensemble des transistors réalisés, on constate que l'effet de champ module de la même manière la résistance de contact  $R_C$  et la résistance du canal  $R_{\text{canal}}$ . La figure VI.24 présente l'évolution de ces résistances avec  $V_G$  pour un transistor à base de PQT ( $L = 50$   $\mu\text{m}$ ). Entre  $V_G=0$  et  $-20\text{V}$ ,  $R_C$  passe de 6,2 à 3,8  $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ , et  $R_{\text{canal}}$  de 45 à 8,6  $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ .

La diminution de la résistance du canal est due au dopage réversible de la couche SCO par l'effet de champ. L'augmentation de ce niveau de dopage diminue également  $R_C$ . On retrouve ainsi les résultats présentés au §II.C.4, i.e. le dopage de la couche SCO améliore l'efficacité de l'injection.



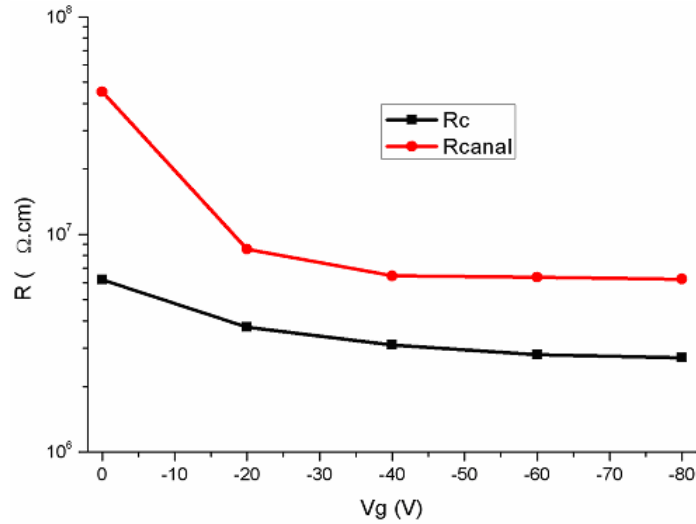


Fig. VI.24 : Evolution de  $R_C$  et  $R_{\text{canal}}$  avec la tension de grille (série de transistors à base de PQT déposé sur OTS avec S&D en Au,  $L = 50 \mu\text{m}$ )

d) Influence du métal

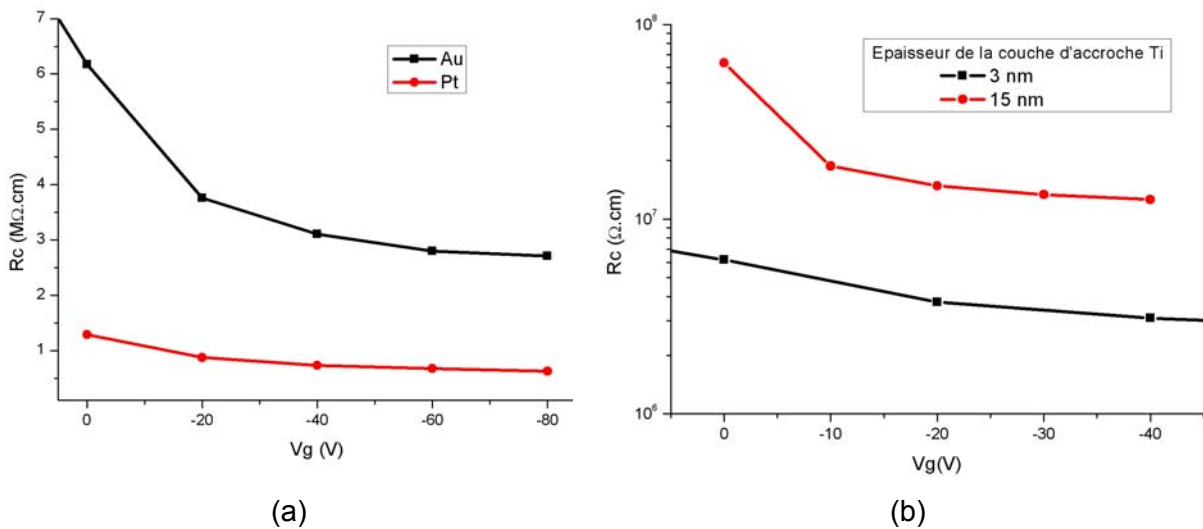
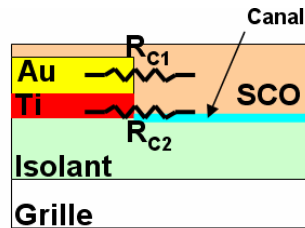


Fig. VI.25 :  $R_C$  en fonction de  $V_G$  pour les transistors à base de PQT déposé sur OTS : effet du métal des électrodes S&D (a), effet de l'épaisseur de la couche d'accroche de Ti sur un contact S&D Ti/Au (b)

La barrière Schottky, qui s'oppose à l'injection des trous dans le SCO ( $\phi_h = IP - W$ ), dépend des matériaux impliqués dans le contact et contrôle l'efficacité de l'injection. L'effet du travail de sortie  $W$  sur la résistance de contact est illustré sur la figure VI.25(a) pour un transistor à base de PQT. Une différence des travaux de sortie de 0,3 eV entre l'Au et le Pt se retrouve dans  $\phi_h$  et conduit à une résistance de contact plus élevée dans le cas de l'Au (à  $V_G = -80\text{V}$ ,  $R_{C,Au} = 2,7 \text{ M}\Omega.\text{cm}$  et  $R_{C,Pt} = 0,62 \text{ M}\Omega.\text{cm}$ ). C'est pourquoi la mobilité mesurée est supérieure lorsque le Pt est utilisé pour la réalisation des électrodes S&D.

Par variation de son épaisseur, on met en évidence l'effet dégradant de la couche d'adhésion de Ti (Fig. VI.25(b)). De fait, la résistance de contact augmente avec l'épaisseur de la couche de Ti : lorsque l'épaisseur de cette couche d'accroche croît de 3 à 15 nm, les

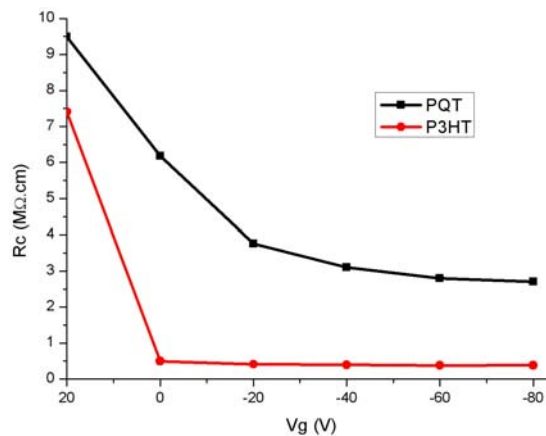
résistances de contact sont multipliées par un facteur 4. L'accroissement de l'épaisseur de la couche d'accroche dégrade donc sensiblement l'injection. Une explication pouvant être avancée est le travail de sortie du Ti (4,1eV) sensiblement plus faible que celui de l'Au (5eV). Ainsi, on observe de meilleures propriétés de transport lorsque les premières monocouches du SCO sont en contact avec l'Au. Ces couches près de l'oxyde sont primordiales dans le passage du courant électrique, car la quasi-totalité des charges induites par l'effet de champ s'y trouvent confinées (Fig. VI.26). La résistance de contact est donc supérieure lorsque le Ti est en contact avec le canal ( $R_{C2}$ ) par rapport à l'Au ( $R_{C1}$ ).



**Fig. VI.26 : illustration de l'effet de la couche d'adhésion de Ti sur l'injection**

**e) Influence du semi-conducteur**

A l'image du travail de sortie, le potentiel d'ionisation IP du SCO fait varier la barrière énergétique au contact  $\phi_h$ . La figure VI.27 illustre cet effet en comparant la mise en contact du P3HT et du PQT avec l'Au.



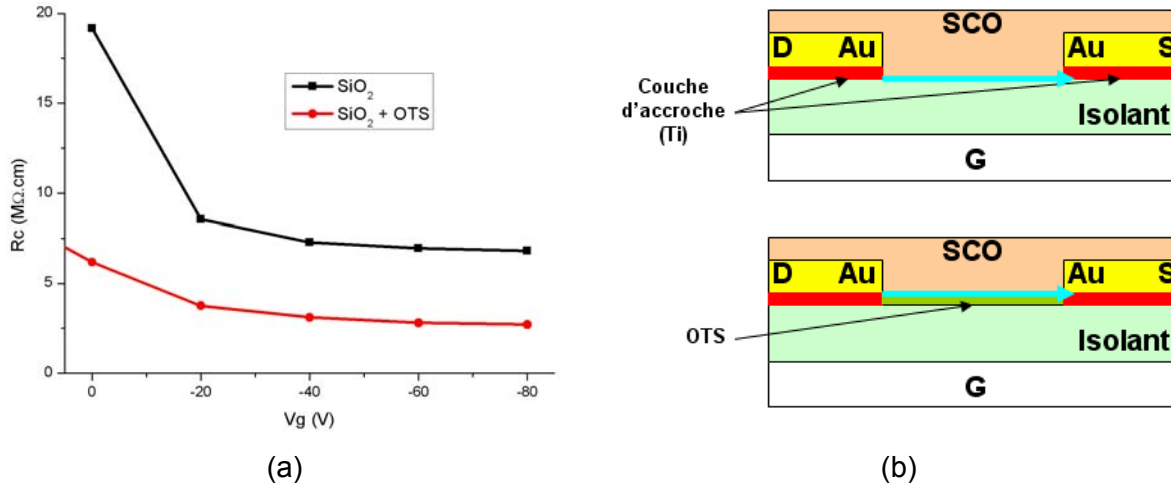
**Fig. VI.27 :  $R_c$  en fonction de  $V_G$  pour les transistors avec S&D en Au : effet du SCO**

La différence de 0,2 eV entre le potentiel d'ionisation du P3HT et du PQT donne, en contact avec la même électrode d'Au, une barrière supérieure de 0,2 eV dans le cas du PQT. Ceci explique les résistances de contact plus élevées mesurées pour le PQT.

**f) Influence du traitement de surface**

La fonctionnalisation avec de l'OTS est un autre paramètre qui influe sur les résistances contacts (Fig. VI.28(a)). Expérimentalement, on observe une réduction des résistances de contact extraites après fonctionnalisation. Une contribution possible à

l'explication de cet effet est que la couche de SAM, ici l'OTS, va surélever la couche SCO (Fig. 28(b)). La longueur de la molécule d'OTS (2,8 nm) étant équivalente à l'épaisseur de la couche d'accroche de Ti (3 nm), les premières monocouches du SCO à l'interface avec l'isolant sont en contact avec l'Au. Son travail de sortie plus élevé améliore l'injection dans les premières couches assurant le transport.



**Fig. VI.28 :  $R_C$  en fonction de  $V_G$  pour les transistors à base de PQT avec S&D en Au : effet de la fonctionnalisation de surface avec de l'OTS (a), représentation de la position du canal (bleu) avec et sans fonctionnalisation avec l'OTS (b)**

Cette contribution est confirmée par les essais réalisés avec une couche d'accroche de Ti de 15 nm pour lesquels on observe qu'une faible variation de  $R_C$  avant et après fonctionnalisation. En effet, dans ce cas, certes on surélève la couche de SCO, mais pas suffisamment pour que les premières monocouches soient en contact avec l'Au.

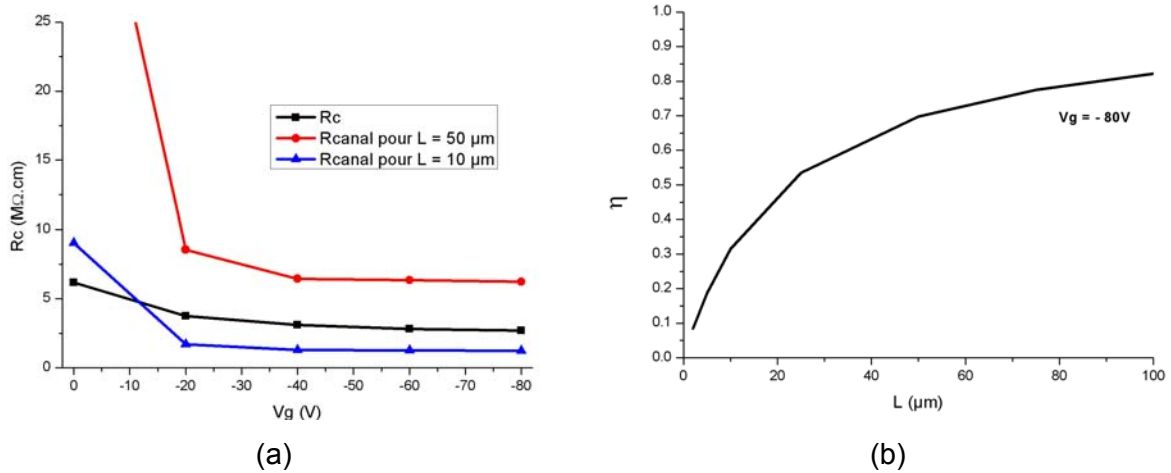
### **g) Limitations suivant la longueur du canal**

Sur la figure VI.29(a), on peut observer que lorsque l'on réduit la longueur du canal  $L$ ,  $R_C$  devient comparable, voire supérieur, à  $R_{canal}$ . Pour le type transistor présenté sur cette même figure, on constate que les performances du transistor, avec une longueur de canal de 10  $\mu m$ , sont limitées par le contact.

Pour quantifier la qualité du contact, on reprend la figure de mérite introduite au §II.C.4 [22], qui est l'efficacité de l'injection donnée par la relation (2) :

$$\eta = \frac{R_{canal}}{(R_C + R_{canal})} \quad (2)$$

Bien que  $\eta$  ne représente pas une propriété absolue du contact,  $\eta$  quantifie la contribution du contact dans un dispositif donné, i.e. son caractère ohmique. Lorsque  $L$  diminue,  $R_{canal}$  diminue proportionnellement. Sur la figure VI.29(b), on constate effectivement que l'efficacité de l'injection diminue avec  $L$ .



**Fig. VI.29 : Evolution de  $R_c$  et  $R_{canal}$  avec  $V_G$  suivant la longueur du canal  $L$  (a), efficacité de l'injection  $\eta$  en fonction de  $L$  (b) (transistors à base de PQT déposé sur OTS avec S&D en Au)**

Nous avons dérivé une seconde figure de mérite de la précédente. Il s'agit d'une longueur de canal  $L$  critique en-dessous de laquelle  $R_{canal}$  devient inférieure à  $R_c$ , elle sera notée  $L_{\eta=1/2}$ . Plus  $L_{\eta=1/2}$  sera faible, plus le caractère ohmique du contact sera important. Nous évaluerons cette longueur, dépendante de  $V_G$ , en régime de forte accumulation pour  $V_G = -80$  V à la fin de ce chapitre.

### ***B. Transistors organiques imprimés sur wafer silicium oxydé***

Pour poursuivre notre démarche scientifique, les électrodes S&D doivent être elles aussi imprimables. Nous allons maintenant présenter les performances électriques des transistors pour différents couples S&D/SCO imprimés (approche Tr III).

#### **1. Performances des couples SCO/S&D imprimés**

La figure VI.30 présente un bilan des paramètres électriques du transistor pour différents couples imprimés.

Que ce soit pour le P3HT (Fig. VI.31) ou le PQT-12 (Fig. VI.32), l'effet du travail de sortie de l'électrode source sur les performances du transistor est mis en évidence. Les mobilités extraites sont plus élevées avec le Pedot/Pss, qui présente un travail de sortie supérieur.

La figure VI.31 met une nouvelle fois en évidence le dopage du P3HT avec un courant important à  $V_G$  nulle, confirmé par une tension de seuil de 10V et 8,5V pour les électrodes imprimées à base de nanoparticules d'argent (Ag-NPs) et de Pedot/Pss, respectivement.

## VI. CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE DES TRANSISTORS ORGANIQUES IMPRIMÉS

S&D imprimés	SCO	$\mu_{lin}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$\mu_{sat}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	On/Off ratio	$V_T$ (V)
Ag-NP	P3HT	$2,1 \cdot 10^{-4} \pm 0,9$	$3 \cdot 10^{-4} \pm 0,7$	<10	10 $\pm$ 4,5
Pedot/Pss	P3HT	$5,4 \cdot 10^{-4} \pm 0,8$	$1,6 \cdot 10^{-3} \pm 0,1$	$2 \cdot 10^1 \pm 1$	8,5 $\pm$ 2,1
Ag-NP	PQT-12	$2,5 \cdot 10^{-4} \pm 0,7$	$4 \cdot 10^{-4} \pm 1$	$1,7 \cdot 10^4 \pm 1,1$	-21 $\pm$ 4
Pedot/Pss	PQT-12	$3,3 \cdot 10^{-3} \pm 0,2$	$3,8 \cdot 10^{-3} \pm 0,3$	$7 \cdot 10^3 \pm 2,2$	-11 $\pm$ 2

Fig. VI.30 : Principaux paramètres électriques des transistors pour différents couples S&D/SCO imprimés (oxyde de grille de 300 nm)

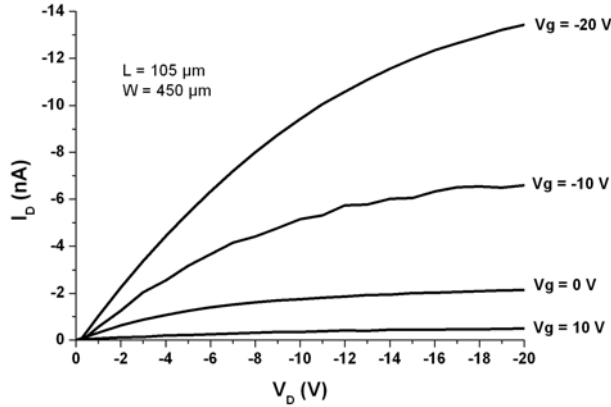
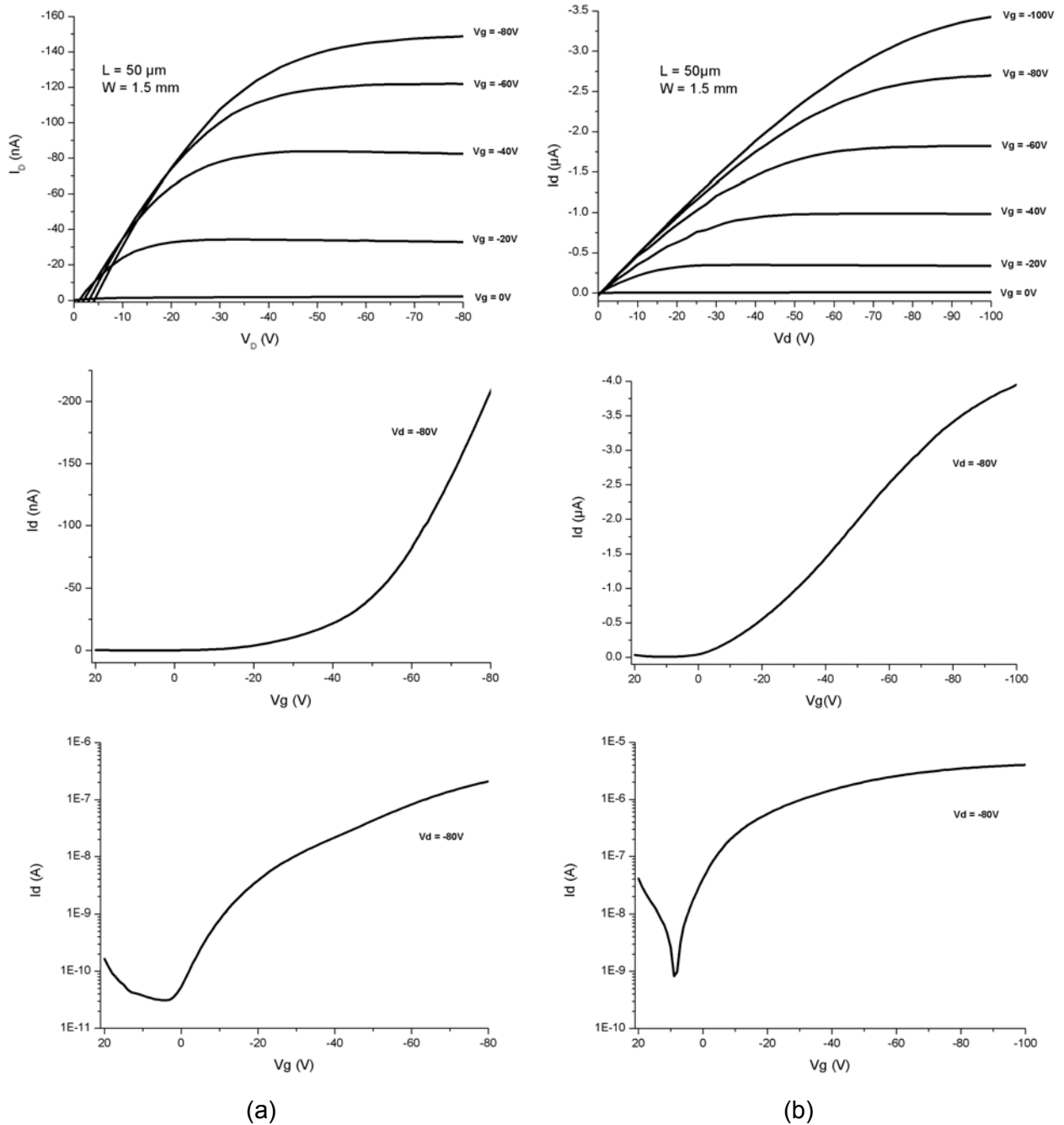


Fig. VI.31 : courbes de sortie d'un transistor imprimé à base de P3HT avec S&D en Pedot/Pss

Pour un transistor à base de PQT de même géométrie (Fig. VI.32), les électrodes S&D en Pedot/Pss conduisent à un courant  $I_D$  en forte accumulation environ 20 fois plus élevé que celles à base de Ag-NPs et une mobilité accrue d'un ordre de grandeur environ.



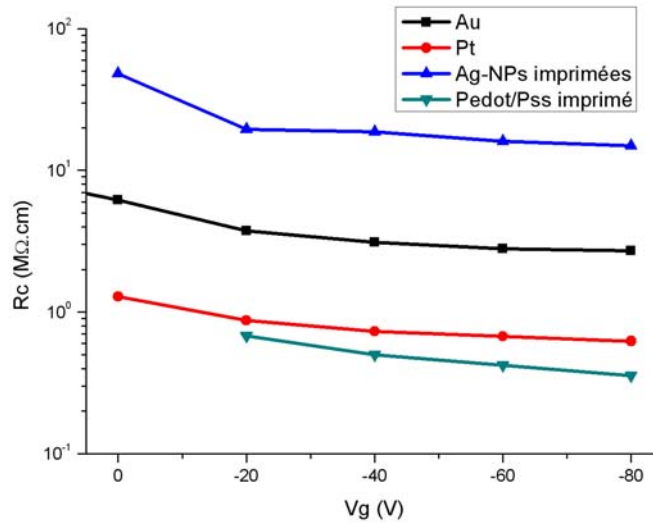
**Fig. VI.32 : courbes de sortie et de transfert de transistors imprimés à base de PQT-12 avec S&D en Ag-NPs (a) et en Pedot/Pss (b)**

## 2. Résistances de contact

Toujours par la méthode TLM, nous avons extrait les résistances de contact pour les électrodes imprimées afin de les confronter entre elles, mais également à celles correspondantes aux électrodes métalliques précédemment extraites.

Premièrement, en dépit de leur faible résistivité, les électrodes S&D à base de Ag-NPs confèrent aux transistors une mobilité divisé par un facteur 4-5 comparées aux électrodes en Pt (Fig. VI.33). De fait, si l'on fait l'hypothèse que ce matériau possède un travail de sortie proche de celui de l'Ag massif (4,5 eV), la barrière Schottky à l'interface  $\phi_b$

est très élevée (0,7 eV), ainsi la résistance de contact extraite l'est aussi (15 MΩ.cm pour  $V_G = -80V$ ).



**Fig. VI.33 : Comparaison de  $R_C$  en fonction de  $V_G$  pour les électrodes S&D métalliques et imprimées (PQT-12 comme SCO)**

Ensuite, les résistances de contact les plus faibles sont obtenues avec les électrodes S&D en Pedot/Pss, et par conséquent les transistors présentent la mobilité la plus élevée, surpassant même le cas des électrodes S&D en Pt. Si l'on regarde la hauteur de barrière  $\phi_h$  prévu par le modèle de Mott-Schottky, elle est plus favorable dans le cas du Pt, et l'on s'attendrait donc au contraire. Néanmoins, il existe une interprétation envisageable de ce résultat. Les performances du transistor avec S&D en Pedot/Pss sont améliorées par la présence d'une couche dopée dans le SCO à l'interface. Cette couche interfaciale contribue à la réduction des résistances de contact ( $(R_{C, Pedot/Pss} = 0.36 M\Omega.cm)$ ) car elle facilite l'injection.

Effectivement, Wang et al. [25] ont montré l'importance de 2 paramètres sur les performances des OTFTs à base de F8T2 avec des électrodes S&D en polymère, Pedot/Pss : la conductivité limitée de ces électrodes et un dopage du SCO à l'interface. La résistance de contact n'est pas seulement déterminée par sa conductance, mais aussi par l'efficacité de l'injection des porteurs. Pour mettre en évidence ce second effet, les auteurs ont réalisé des transistors avec différentes électrodes : Pedot/Pss, Au, et Au recouvert d'une couche injectrice de Pedot/Pss (10 nm). Dans cette dernière électrode hybride, l'Au apporte la conductivité et le Pedot/Pss l'efficacité de l'injection. En dépit de sa conductivité plus élevée, l'Au conduit à une mobilité inférieure au Pedot/Pss seul, ce qui traduit une meilleure efficacité de l'injection avec le Pedot/Pss, bien que leurs travaux de sortie respectifs soient identiques. Pour expliquer cela, ils ont étudié la possibilité du Pedot/Pss à former une couche interfaciale dopée avec le SCO (le F8T2 dans leur cas) qui améliorerait l'efficacité de l'injection et donc les performances de l'OTFT. Des mesures 2 pointes ont été réalisés sur

## VI. CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE DES TRANSISTORS ORGANIQUES IMPRIMÉS

différentes structures réalisées sur un substrat isolant : un film de 20 nm de Pss, un film de 50 nm de F8T2 et un film bicouche Pss/F8T2 avec les mêmes épaisseurs respectives. Les contacts en Au sont évaporés à travers un masque. La figure VI.34 présente les caractéristiques I-V des différentes structures [25]. Aucun courant n'est détecté pour les films mono-composants, seule la bicouche présente une élévation significative de la conductivité. D'autres structures ont été réalisées en faisant varier la distance entre les électrodes, ainsi que les épaisseurs des couches (20-200nm). Dans tous les cas, un courant est mesuré uniquement pour les structures bicouches, i.e. lorsqu'il existe une interface F8T2/Pss, et ce courant est indépendant des épaisseurs des couches. Wang et al. interprètent ces résultats par la présence d'une couche dopée p à l'interface entre le F8T2 et le Pedot/Pss.

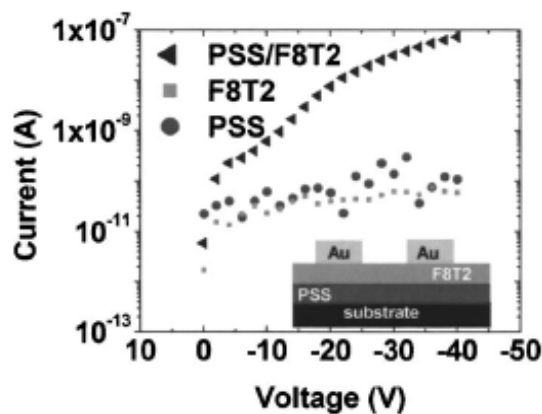


Fig. VI.34 : Caractéristiques I-V de films de Pss, F8T2 et Pss/F8T2 [25]

De tels résultats nous laissent penser qu'une telle couche dopée à l'interface entre le PQT12 et le Pedot/Pss se forment aussi, améliorant l'efficacité de l'injection et donc les performances des dispositifs par rapport aux électrodes métalliques par la réduction des résistances de contact. Notre hypothèse est d'autant plus justifiée par le fait que la formation d'une telle couche a été observée pour d'autres matériaux organiques : PPV [26][27] et pentacène [28]. Il a été suggéré que ce dopage soit induit par le courant et l'injection de trous durant le fonctionnement du dispositif [29]. D'un point de vue général, le Pedot/Pss présente donc l'avantage de former une couche d'interface dopée qui améliore l'injection dans les SCOs.

La comparaison des performances obtenues avec Pedot/Pss et le Pt montre que, pour les matériaux organiques, le modèle classique de Mott-Schottky décrivant la barrière d'énergie au contact n'est pas toujours valide. De fait, on peut supposer, dans le cas du Pt, la présence d'un dipôle d'interface important donnant lieu à une barrière d'énergie supérieure à celle attendue dans le modèle de Mott-Schottky. Dans le cas du Pedot/Pss, on peut supposer que la densité d'états induite dans le gap du SCO après contact est plus faible de par la nature organique/organique de l'interface, et que, donc, le dipôle induit à l'interface sera plus faible.



### C. Discussion sur la limitation des contacts

Les performances des polythiophènes dans les transistors imprimés sont fortement dépendantes de leur capacité à s'auto-organiser et à leur stabilité vis-à-vis du dopage par l'oxygène. La formation de structures lamellaires ordonnées après impression permet un meilleur recouvrement des systèmes  $\pi$  entre macromolécules voisines, et donc un transport de charge plus efficace permettant d'atteindre des mobilités plus élevées. Les performances des transistors apparaissent comme sensibles à la dynamique de l'auto-organisation des macromolécules lorsque le polymère en solution passe d'une phase liquide à une phase solide. Tout d'abord, nous avons montré que les propriétés électriques des polythiophènes, P3HT et PQT-12, dépendent considérablement des conditions de dépôt et de la chimie de la surface sur laquelle ils sont déposés. Une fonctionnalisation OTS crée des interactions avec les groupements alkyles des chaînes de SCO et favorise leur empilement perpendiculairement au substrat. Cet arrangement est plus propice au transport parallèlement au substrat et confère au transistor une mobilité accrue.

Nous remarquons que les valeurs maximales de mobilités obtenues pour le P3HT,  $\mu=1,8.10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , et le PQT-12,  $\mu=5,2.10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , sont loin d'être les meilleures obtenues avec ces matériaux ( $\mu=0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [33] et  $\mu=0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [34], respectivement pour le P3HT et le PQT-12). Cependant, étant donné les conditions expérimentales dans lesquelles nous travaillons (atmosphère ambiante hors salle blanche, hors boîte à gants, présence d'oxygène,...), ces valeurs restent tout de même compétitives. De plus, nous avons mis en œuvre ces polymères tel que nous les avons reçus sans purification, ni fractionnement. Or, dans les littératures, de nombreux articles mettent l'accent sur ces deux points.

Ensuite, nous avons établi que l'effet des résistances de contact parasites, typiquement comprises entre 10 k $\Omega$ .cm et 10 M $\Omega$ .cm dans la littérature, est crucial sur les performances de l'OTFT. En effet, elles peuvent limiter voire dominer les performances du transistor lorsque l'on réduit la longueur du canal à quelques microns. Pour de « bons » contacts, le transport est limité par le bulk du polymère. Néanmoins, si les contacts sont « mauvais », le courant est limité par l'injection au niveau des contacts. Suite à des mesures réalisées par AFM en mode Kelvin pour différents couples SCO/S&D, Bürgi et al. avancent une valeur critique de la barrière de Schottky  $\phi_h = 0,3 \text{ eV}$  (cas du F8T2 avec Au), au-delà de laquelle le courant est limité par l'injection au niveau des contacts [14]. Notre étude montre que même pour des barrières plus faibles le courant peut être limité par le contact, en particulier lorsque l'on réduit L.

La figure VI.35 présente un récapitulatif des performances d'un éventail représentatif d'OTFTs réalisés dans ce chapitre avec des électrodes S&D métalliques et imprimées.

## VI. CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE DES TRANSISTORS ORGANIQUES IMPRIMÉS

SCO imprimé	PQT	P3HT	PQT	PQT OTS	PQT OTS	PQT	PQT
S&D	Au	Au	Pt	Au	Pt	Ag-NPs imprimées	Pedot/Pss imprimé
$\phi_h$ (eV)	0.2	0	-0.1	0,2	-0,1	0.7	0
$\mu_{sat}^*$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$8 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$
$I_{on}/I_{off}$	$1,2 \cdot 10^5$	$9,3 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^5$	$6,4 \cdot 10^3$	$3,7 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^4$	$7 \cdot 10^3$
$V_{t,sat}$ (V)	-19,5	27	-3,3	6,8	11,5	-21	- 11
$R_C$ à $V_g = -80V$ (M $\Omega$ .cm)	6,8	0,38	0,62	2,7	0,62	15	0,36
$L\eta_{=1/2}$ à $V_g = -80V$ ( $\mu m$ )	16,5	0,9	1,5	21,7	5	36,5	0,9

\* mobilité apparente (ou extrinsèque)

**Fig. VI.35 : Récapitulatif des performances, résistances de contact et figure de mérite des différents OTFTs réalisés**

Comme attendu par le modèle de Mott-Schottky, la résistance de contact dépend fortement du travail de sortie de l'électrode injectrice. D'après ce modèle, on s'attend à un contact ohmique si le travail de sortie de l'électrode est proche du niveau HOMO (ou LUMO) du SCO de type p (ou type n). Si ce n'est pas le cas, la barrière  $\phi_h$  présente à l'interface va réduire l'efficacité de l'injection. Pour minimiser cette barrière  $\phi_h = W - IP$ , il est crucial de disposer d'une électrode avec un travail de sortie élevé.

Les résistances de contact ne dépendent pas seulement du travail de sortie des électrodes S&D mais aussi de la nature de l'interface. De fait, nous avons montré que le modèle de Mott-Schottky peut être mis en échec lorsqu'un matériau organique intervient dans le contact. Des mesures en spectroscopie UV de photoélectron (UPS) permettent de déterminer les niveaux d'énergie effectifs de chaque côté du contact [23]. De nombreux travaux réalisés sur différents couples S&D/SCO montrent ainsi une déviation importante du modèle de Mott-Schottky par l'existence d'un dipôle additionnel,  $\Delta$ , à l'interface qui modifie la hauteur de barrière. Ce dipôle  $\Delta$  peut être supérieur à 1 eV [23] et dépend des conditions expérimentales, notamment de la contamination de la surface des électrodes à l'air ambiant. De manière générale, ce dipôle sera plus élevé dans le cas d'une interface métal/organique que pour une interface organique/organique, comme nous pouvons le supposer en comparant nos transistors avec des électrodes en Pt et en Pedot/Pss.

Du point de vue chimique, le Pedot/Pss, utilisé comme électrodes S&D, en plus de posséder un travail de sortie élevé, présente l'avantage de former une couche dopée dans le SCO à l'interface procurant une meilleure injection des porteurs dans celui-ci.

Un autre moyen de discuter les performances des contacts, dans les divers transistors réalisés, est de comparer la figure de mérite  $L_{\eta=1/2}$  introduite précédemment. Juste pour bref rappel, il s'agit de la valeur critique de  $L$  en dessous de laquelle les résistances de contact deviennent supérieures à la résistance du canal.

La première remarque est que lorsque la mobilité augmente, la résistance du canal diminue et la limitation des contacts sur les performances augmente : on illustre cela en comparant par exemple les dispositifs avec un contact Pt/PQT réalisés sur oxyde nu et oxyde fonctionnalisé, ce dernier présentant une mobilité plus élevée. De fait,  $L_{\eta=1/2}$  passe de 1,5  $\mu\text{m}$  à 5  $\mu\text{m}$  après fonctionnalisation. Cette limitation, lorsque la mobilité augmente, est encore plus amplifiée par le fait que  $R_C$  diminue également lorsque l'oxyde est fonctionnalisé avec l'OTS.

L'Au, qui réalise un bon contact avec le P3HT ( $L_{\eta=1/2}=0,9 \mu\text{m}$ ), limite clairement les performances d'un transistor à base de PQT lorsqu'il est utilisé comme électrodes S&D, particulièrement avec une fonctionnalisation avec l'OTS ( $L_{\eta=1/2}=21,7 \mu\text{m}$ ).

En dépit de sa faible résistivité, le matériau imprimé à base de Ag-NPs réalise avec le PQT le contact le plus limitant de l'étude ( $L_{\eta=1/2}= 36,5 \mu\text{m}$ ), en raison d'un décalage énergétique important entre son travail de sortie et le potentiel d'ionisation du PQT.

Le meilleur contact avec le PQT est réalisé avec le Pedot/Pss pour lequel  $L_{\eta=1/2}=0,9 \mu\text{m}$  pour les raisons exposées ci-dessus : un travail de sortie élevé proche du potentiel d'ionisation du PQT, un dipôle d'interface faible et la création d'une couche dopée à l'interface.

Pour conclure, il est primordial de mener un développement conjoint du matériau actif (SCO) et des contacts électriques.

### ***D. Transistors organiques imprimés sur support souple avec oxyde de grille ultrafin***

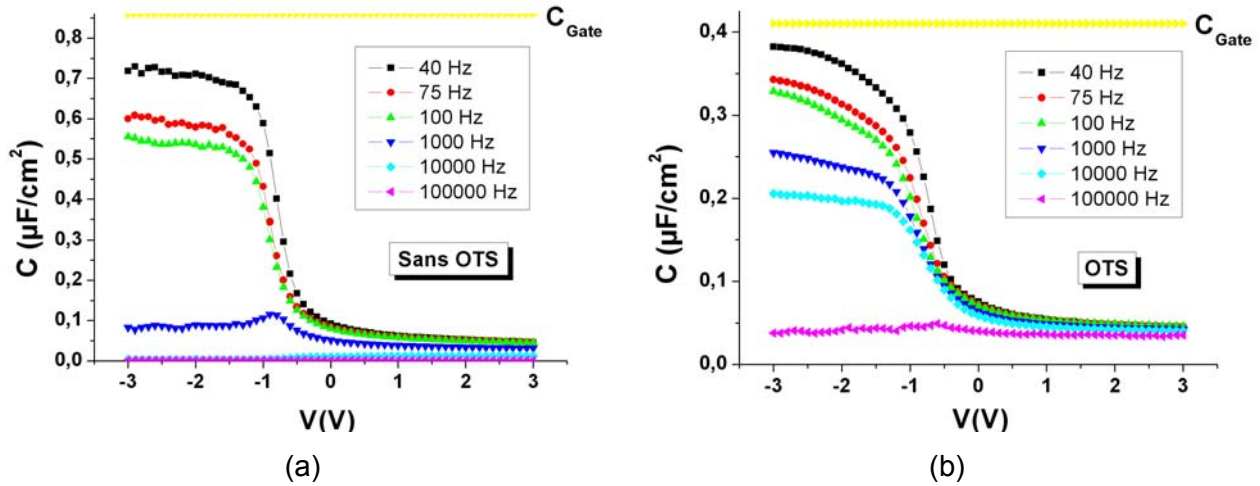
Après avoir évalué les performances de différents couples SCO/S&D imprimés, nous transférons l'impression des couples les plus performants sur le support souple avec l'oxyde de grille ultrafin. L'étude se focalise sur les couples Pedot-Pss/P3HT et Pedot-Pss/PQT. La première partie de ce paragraphe est dédiée à la caractérisation électrique de structures MOS, et la seconde, à celle des OTFTs suivant l'approche Tr III (§V.B)

#### **1. Structures MOS souples imprimées par jet**

##### **a) Structures MOS à base de P3HT**

###### ***(1) Caractéristiques C-V dynamiques***

Des mesures C-V dynamiques ont été réalisées sur les structures MOS présentées au §V.B à différentes fréquences. Pour cela, on applique à la grille une rampe de polarisation entre 3 et -3V à laquelle on superpose un signal alternatif d'amplitude 100 mV. La figure VI.36 compare les caractéristiques de capacités MOS à base de P3HT préparées sur support souple avec et sans fonctionnalisation. Le plot de contact supérieur de la structure est imprimé en Pedot/Pss, le diamètre moyen des structures est de 100  $\mu\text{m}$ .



**Fig. VI.36 : Caractéristiques dynamiques C-V de structures MOS souples à base de P3HT en fonction de la polarisation (depuis la déplétion jusqu'à l'accumulation) pour différentes fréquences : sans OTS (a) et avec OTS (b) ( $C_{\text{Gate}}$  est la capacité de grille)**

Les caractéristiques C-V montrent que le P3HT est un SCO de type p car la capacité la plus élevée correspondant au régime d'accumulation est obtenue pour une polarisation de grille négative, tandis que la capacité la plus faible, correspondant au régime de déplétion, est atteinte pour une polarisation de grille positive. De plus, la capacité augmente lorsque l'on change la polarisation de grille de la déplétion vers l'accumulation, ce qui est la preuve de la formation d'une couche d'accumulation de porteurs par effet de champ. L'oxyde de grille ultrafin permet d'obtenir la capacité maximale d'accumulation pour de faibles tensions de polarisation,  $V_G = -3\text{V}$ .

Suivant l'importance de la polarisation positive de grille, la couche de SCO est partiellement ou complètement déplétée. La zone de déplétion joue le rôle d'une capacité en série avec la capacité de grille. La capacité maximale  $C_{\text{max}}$  de la structure, mesurée en accumulation, correspond à la capacité de la grille  $C_{\text{Gate}}$  (relation (3)). La capacité minimum  $C_{\text{min}}$  est obtenue lorsque la longueur de déplétion  $l_{\text{dep}}$  est maximum (il se peut que la totalité du film soit déplétée à condition que celui-ci soit suffisamment fin) et est déterminée à partir des constantes diélectriques de l'oxyde de grille,  $\epsilon_{\text{ox}}$ , et du SCO,  $\epsilon_{\text{sco}}$  (relations (4) et (5)) :

$$C_{\text{max}} = C_{\text{Gate}} \quad (3)$$

$$C_{\text{min}} = \frac{C_{\text{Gate}} C_{\text{SCO},\text{min}}}{C_{\text{Gate}} + C_{\text{SCO},\text{min}}} \quad (4)$$

$$C_{\text{SCO},\text{min}} = \epsilon_0 \epsilon_{\text{sco}} \frac{1}{l_{\text{dep},\text{max}}} \quad (5)$$

On constate qu'il ne se forme pas de couche d'inversion à l'interface SCO/Oxyde. L'absence d'inversion peut s'expliquer par le temps de génération de porteurs minoritaires, ici les électrons, très long dans les SCO à large gap [35][40].

Expérimentalement, la capacité maximale mesurée par unité de surface à basse fréquence (40 Hz) n'atteint pas celle de la grille  $C_{\text{Gate}}$  (0,86 et 0,41  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  respectivement avant et après fonctionnalisation) mais s'en approche, ce qui montre à basse fréquence une sévère accumulation des porteurs de charge. Néanmoins, l'écart entre la capacité maximale mesurée en accumulation et celle de la grille augmente avec la fréquence. A partir de 10 kHz sans fonctionnalisation et 100 kHz après fonctionnalisation, on ne distingue plus les 2 régimes de la capacité. En dessous de ces fréquences, une augmentation de la capacité est observée lorsque que la polarisation change depuis la déplétion vers l'accumulation. On met donc ainsi en évidence la formation d'une couche d'accumulation de porteurs de charges (ici les trous) dans le SCO due à l'effet de champ.

### (2) Dépendance en fréquence de la capacité

Afin de comparer les structures avec et sans fonctionnalisation, il est nécessaire de normaliser la capacité mesurée  $C_{\text{meas}}$  à la capacité de la grille  $C_{\text{Gate}}$  car, comme introduit §V, la fonctionnalisation réduit la capacité de la grille : les résultats en accumulation ( $V_G = -3\text{V}$ ) sont présentés sur la figure VI.37.

Tout d'abord, on observe qu'à basse fréquence l'accumulation est plus efficace lorsque que l'oxyde est fonctionnalisé avec une monocouche auto-assemblée d'OTS, car la capacité maximale mesurée est plus proche de celle de la grille.

La capacité en accumulation diminue lorsque la fréquence augmente. Ce phénomène n'existe pas dans le cas de SC cristallins et son interprétation donne lieu à un certain nombre de difficultés [36][37].

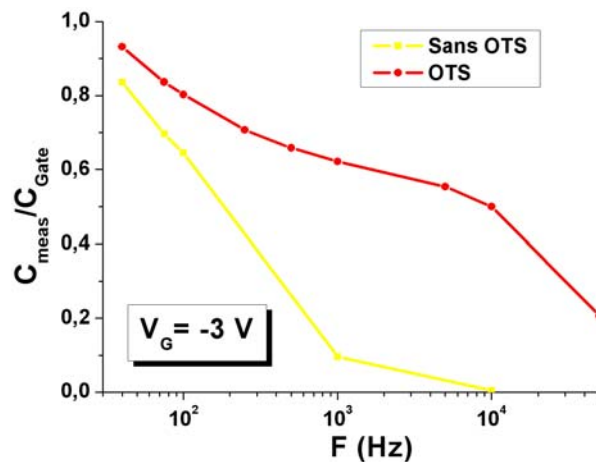


Fig. VI.37 : Dépendance en fréquence de la capacité normalisée de structures MOS souples à base de P3HT avant et après fonctionnalisation avec de l'OTS (régime d'accumulation,  $V_G = -3\text{V}$ )

La diminution de la capacité observée à hautes fréquences suggère une certaine distribution des constantes de temps des porteurs de charge [37]. Certaines charges, suffisamment rapides pour répondre à un signal basse fréquence (considérées alors comme des charges mobiles), peuvent ne pas répondre à des fréquences plus élevées, et sont alors assimilées à des charges piégées. Dès 75 Hz, on observe expérimentalement une diminution de la capacité (Fig. VI.37), ce qui nous donne une fréquence de coupure  $f_c < 75$  Hz pour certains porteurs. Cette fréquence est extrêmement faible comparée à des structures MOS à base de Si polarisées en accumulation. Cette fréquence  $f_c$  est liée au temps de relaxation des porteurs  $\tau_r$  par la relation (6) :

$$\tau_r = 1/2\pi f_c \quad (6)$$

Les faibles valeurs de  $f_c$  indique que le temps de relaxation des porteurs de charge dans le polymère est long ( $f_c = 50$  Hz  $\rightarrow \tau_r \approx 3$  ms), ce qui est probablement dû à une réponse lente des porteurs piégés au sein du polymère SC.

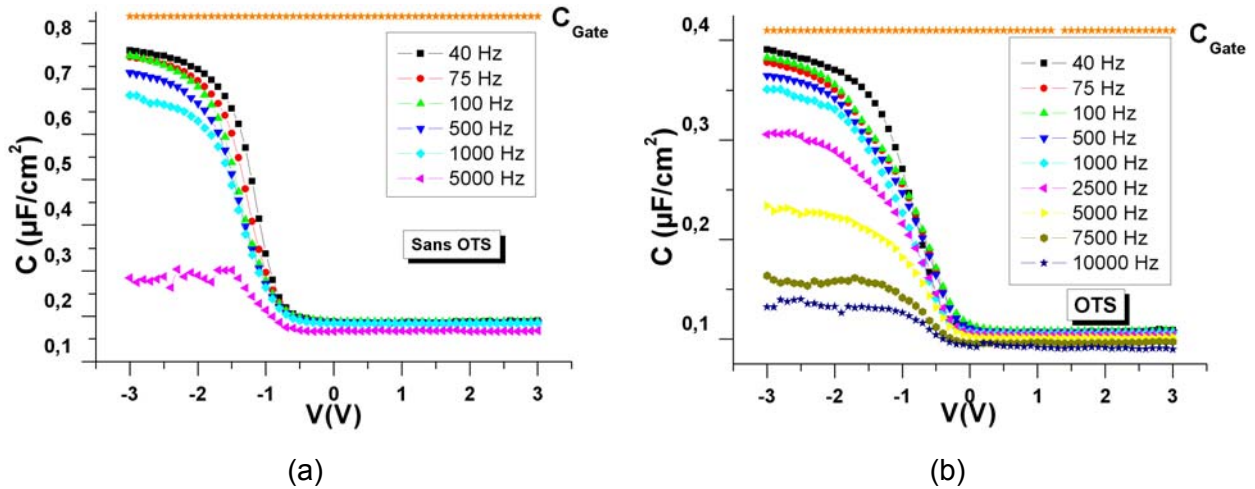
Ainsi, on met en évidence l'importance du taux de cristallinité et de l'organisation du matériau. De fait, le film polymère n'est pas entièrement cristallisé et de nombreux sites pièges sont créés au niveau des défauts structuraux. Les niveaux d'énergie de ces pièges peuvent varier, et dans un transistor, donnent lieu à un « variable range charge carrier hopping » (§II.A.2.d) dans le polymère SC. Durant les mesures C-V, seules les charges des états très peu profonds répondent aux variations de tension à hautes fréquences, puisque la capture et la libération des charges dans ces états ont des constantes de temps faibles. Au contraire, la libération des charges piégées dans les états profonds est lente, et donc possède des constantes de temps plus longues. Les charges dans les états profonds sont localisées et ne répondent pas aux variations de tensions des tests à hautes fréquences. Ainsi, la capacité mesurée en accumulation à haute fréquence est inférieure. De plus, à une fréquence donnée, la capacité sera d'autant plus élevée que la quantité de pièges, qui localisent les porteurs de charge, sera faible. Comme cette quantité de pièges diminue lorsque le matériau est mieux organisé, on met ici en évidence l'importance d'un traitement de la surface de l'oxyde avec une couche auto-assemblée [37]. Ceci explique que la capacité normalisée mesurée est supérieure quelque soit la fréquence lorsque le P3HT est déposé sur l'OTS et que celle-ci chute moins rapidement lorsque l'on va vers les hautes fréquences (Fig. VI.37).

### **b) Structures MOS à base de PQT-12**

#### **(1) Caractéristiques C-V dynamiques**

Les mêmes caractéristiques C-V dynamiques ont été effectuées sur des capacités MOS à base de PQT-12 (Fig. VI.38). L'allure générale des courbes est similaire aux

structures à base de P3HT avec une augmentation de la capacité lorsque la structure bascule du régime de déplétion vers le régime d'accumulation.



**Fig. VI.38 : Caractéristiques dynamiques C-V de structures MOS souples à base de PQT-12 en fonction de la polarisation (depuis la déplétion jusqu'à l'accumulation) pour différentes fréquences : sans OTS (a) et avec OTS (b)**

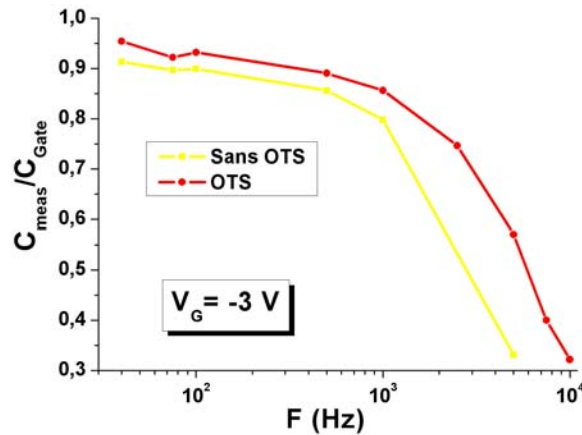
Afin de discuter plus finement les résultats, comme pour le P3HT, nous allons nous focaliser sur l'évolution en fréquence de la capacité normalisée en accumulation (Fig. VI.39).

### **(2) Dépendance en fréquence de la capacité**

Avec l'oxyde de grille fonctionnalisé, la capacité maximale est plus proche de celle de la grille à basse fréquence (Fig. VI.39), ce qui indique une forte accumulation des porteurs de charge et montre une nouvelle fois que la couche d'OTS améliore l'efficacité de l'accumulation de par la meilleure auto-organisation du matériau.

La capacité en accumulation décroît en fonction de la fréquence mais cette décroissance est moins brutale que dans le cas du P3HT, mettant en évidence les meilleures qualités de transport du PQT-12 déposé. D'autre part, l'effet de la fonctionnalisation est moins flagrant que pour le P3HT. Bien qu'elle améliore l'organisation du matériau, la faculté du PQT-12 à s'auto-organiser permet le dépôt d'un film relativement ordonné même sans cette fonctionnalisation.

Comme pour le P3HT, à une fréquence donnée, une fonctionnalisation de surface avec l'OTS réduit la concentration de pièges. De plus, celle-ci commence à croître pour des fréquences plus élevées, attestant que les pièges sont situés plus haut en énergie (moins profonds). Ceci résulte d'une meilleure organisation du PQT-12 déposé sur un oxyde fonctionnalisé avec de l'OTS.



**Fig. VI.39 : Dépendance en fréquence de la capacité normalisée de structures MOS souples à base de P3HT avant et après fonctionnalisation avec l'OTS (régime d'accumulation,  $V_G = -3V$ ) (a)**

### c) Bilan

Par les mesures C-V dynamiques, nous avons mis en évidence la dépendance en fréquence du transport de charge dans les polymères  $\pi$ -conjugués. Cette dépendance, reportée par d'autres groupes de recherche [36-41], est mise en relation avec les temps de relaxation longs dans ces polymères SCs, ayant pour origine la réponse lente des sites pièges aux variations de polarisation. La couche d'OTS réduit la localisation de la charge dans ces sites, ce qui est attribuée à une meilleure auto-organisation des macromolécules.

Le polymère n'étant pas complètement cristallisé, de nombreux sites pièges peuvent se créer au niveau des défauts structuraux. Les niveaux d'énergie de ces pièges peuvent varier, ce qui explique la distribution de leur temps caractéristiques.

Ainsi, il existe une valeur limite de la fréquence au-delà de laquelle le porteur de charge injecté ne peut plus suivre la polarisation et rejoindre la couche d'accumulation à l'interface avec l'oxyde de grille. Le fait que les structures MOS réalisées sur OTS soient capables d'atteindre des capacités plus élevées à la même fréquence suggère que le nombre de sites pièges, qui localise la charge, est plus faible dans le SCO, et, par voie de conséquence, qu'une meilleure auto-organisation du polymère sur OTS s'est effectuée.

Bien que le mécanisme de transport soit identique, il faut noter l'existence d'une anisotropie de la mobilité de par l'empilement lamellaire du SCO. Ainsi, la distribution des pièges (perpendiculairement au substrat) mise en évidence ici ne s'applique pas directement au cas des OTFTs, où le transport a lieu parallèlement au substrat.

## 2. Performances des transistors souples imprimés par jet

Majewski et al. furent les premiers à démontrer la réalisation d'un OTFT sur un substrat souple multicouche comme celui utilisé dans cette étude (§V.A.3) [42-43]. Néanmoins, leur procédé utilise des étapes de fabrication incompatibles avec une réalisation à bas-coût, notamment des étapes d'évaporation pour le dépôt des électrodes S&D en or et

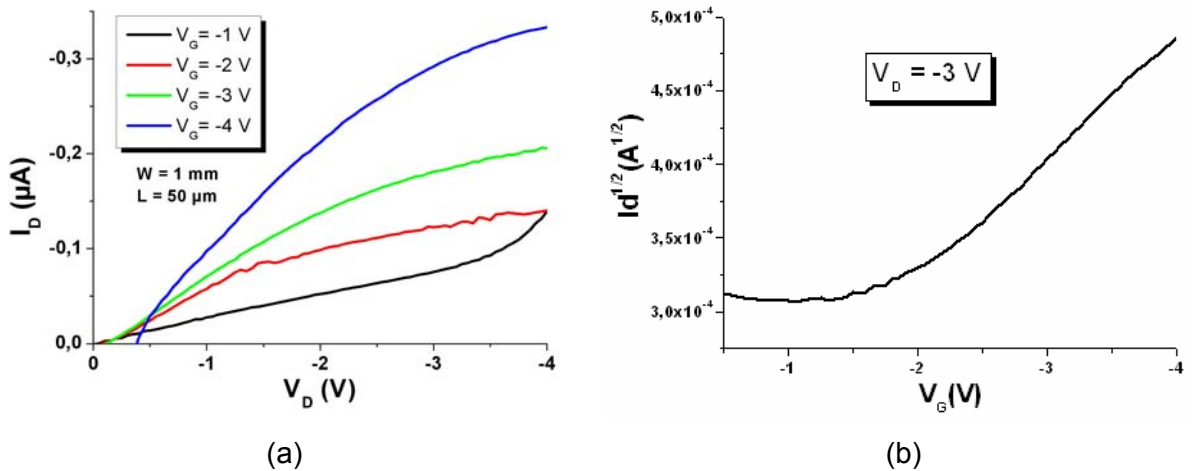


du pentacène. Ici, nous présentons un procédé entièrement bas-coût, où les étapes peuvent être intégrées dans un environnement roll-to-roll.

**a) Transistors à base de P3HT**

**(1) Sans fonctionnalisation de l'oxyde de grille**

La figure VI.40 présente les caractéristiques électriques de transistors imprimés à base de P3HT sur support souple avec des électrodes S&D en Pedot/Pss. Comme attendu de par la finesse de la couche d'oxyde (4nm) et à l'image des structures MOS, les transistors montrent des tensions de fonctionnement faibles, inférieures à 3 V (Fig. VI.40). Au dessus de 3 V, les fuites à travers l'oxyde de grille deviennent trop importantes (Fig. VI.40(a)).



**Fig. VI.40 : courbes de sortie (a) et de transfert (b) d'un transistor imprimé à base de P3HT sur support souple (S&D en Pedot/Pss)**

**(2) Oxyde de grille fonctionnalisé**

Après le greffage de la monocouche d'OTS, les courants de fuite à travers la grille sont sensiblement réduits (Fig. VI.41(a)), comme l'avait montré les structures MIM réalisées au §V. Pour rappel, l'oxyde de grille est alors constitué d'un empilement de la couche de  $\text{SiO}_2$  et de celle d'OTS, et est donc plus épais. Ainsi, le passage des porteurs par effet tunnel à travers celui-ci est réduit de par des considérations géométriques. On conserve néanmoins de basses tensions de fonctionnement car la diminution de la capacité est compensée par une augmentation de la mobilité (Fig. VI.42).

## VI. CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE DES TRANSISTORS ORGANIQUES IMPRIMÉS

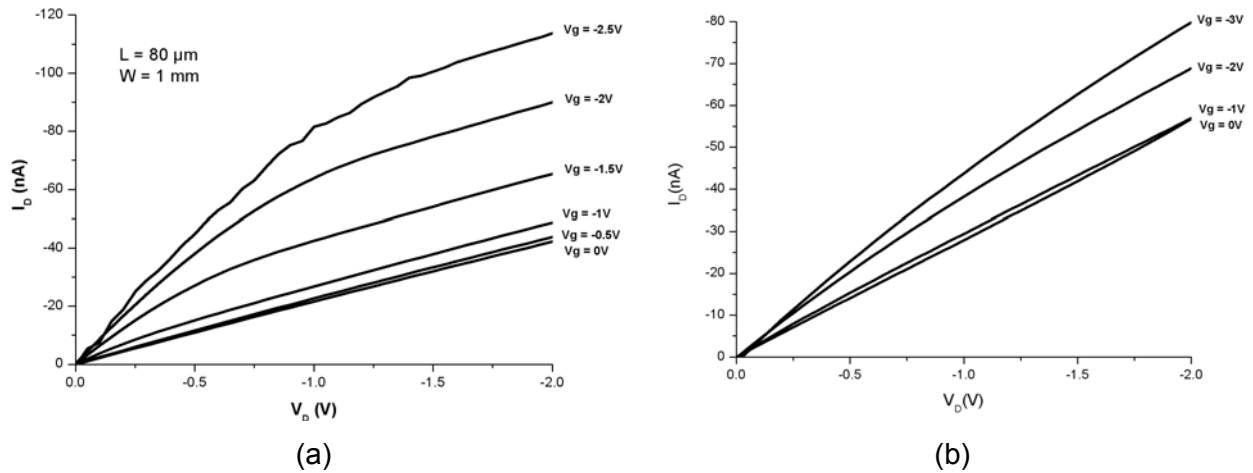


Fig. VI.41 : Courbes de sortie d'un transistor imprimé à base de P3HT sur support souple fonctionnalisé (S&D en Pedot/Pss) : mesure réalisée après 1 jour (a), 5 jours (b)

Néanmoins, un certain niveau de fuite subsiste et perturbe l'extraction de la mobilité dans le régime linéaire. De fait, les mobilités extraites dans ce régime sont très dispersées. Par conséquent, nous discuterons les performances des dispositifs à partir des mobilités extraites dans le régime de saturation, pour lesquelles la dispersion est plus faible. La figure VI.42 récapitule les paramètres électriques extraits pour les transistors à base de P3HT sur support souple comparés à ceux obtenus sur wafer silicium oxydé.

Support	$\mu_{\text{sat}}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	On/Off ratio	$V_T$ (V)	$V_G$ (V)
Support souple ( $e_{\text{SiO}_2} = 4$ nm)	$7,1 \cdot 10^{-4} \pm 2$	<10	- 1,2 +/- 0,4	-3
Support souple fonctionnalisé ( $e_{\text{SiO}_2} = 4$ nm)	$4,6 \cdot 10^{-3} \pm 1,1$	<10	- 0,8 +/- 0,2	-3
Wafer Si oxydé ( $e_{\text{SiO}_2} = 300$ nm)	$1,6 \cdot 10^{-3} \pm 0,1$	$2 \cdot 10^1 \pm 1$	- 8,5 +/- 2,1	-80

Fig. VI.42 : Paramètres électriques extraits pour les transistors imprimés réalisés sur différents supports (P3HT comme SCO et Pedot/Pss comme électrodes S&D)

A l'image des résultats obtenus sur wafer oxydé, après fonctionnalisation, on mesure une augmentation significative de la mobilité (multipliée par un facteur 6) et une diminution de la tension de seuil ( $|V_T| < 1V$ ). Cette amélioration provient de la meilleure organisation du film polymère SC lorsque la SAM d'OTS a été greffée avant son dépôt.

D'autre part, la mobilité extraite sur support souple reste inférieure à celle obtenue sur wafer oxydé. Une origine possible est la rugosité plus élevée de l'oxyde déposé sur le support souple. De fait, des mesures AFM donne une rugosité (rms) inférieure à 0,2 nm pour l'oxyde thermique sur wafer alors que, sur le support souple, elle varie entre 2 et 2,5 nm. Cette forte rugosité impacte sur l'auto-organisation du polymère SC à l'interface, et, par conséquent, sur l'efficacité du transport de charge à l'interface SCO/oxyde.

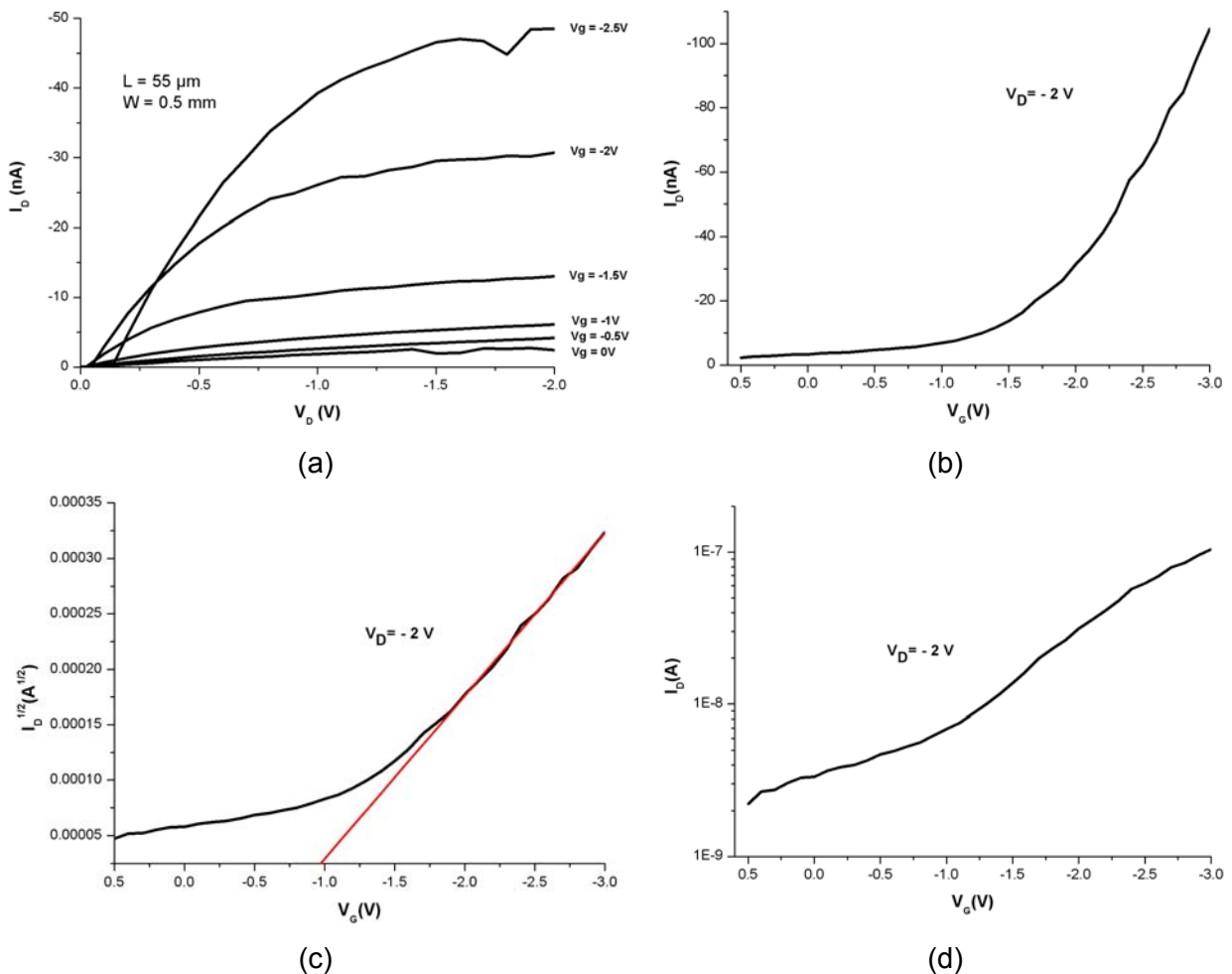
Néanmoins, après fonctionnalisation du substrat, la mobilité est supérieure à celle mesurée sur le wafer non fonctionnalisé. L'explication la plus vraisemblable à ce résultat est

que le greffage de l'OTS, en plus des interactions de ses chaînes alkyles avec celles de P3HT bénéfiques pour l'auto-organisation, réduit la rugosité de la surface.

La mauvaise fermeture du canal à  $V_G=0V$ , ainsi que la non-saturation des transistors, sont dues au dopage du P3HT par l'oxygène (Fig. VI.41(a)). Cet effet est accentué par le fait que nos dispositifs sont réalisés à l'air ambiant et que les mesures ont été effectuées un jour après leur réalisation. Après 5 jours, le niveau de dopage élevé induit une très faible modulation du courant de drain avec la tension de grille (Fig. VI.41(b)). A cause du dopage, le P3HT massif est devenu peu résistif, et il faut appliquer une forte tension de grille pour que la résistance du canal devienne inférieure à celle du matériau massif.

**b) Transistors à base de PQT-12**

La figure VI.43 illustre les caractéristiques électriques d'un transistor à base de PQT-12 imprimé sur support souple fonctionnalisé (S&D en Pedot/Pss). Les tensions de fonctionnement des transistors sont similaires à celles des transistors réalisés à base de P3HT ( $|V| < 3V$ ).



**Fig. VI.43 : Courbes de sortie (a) et de transfert (b,c,d) d'un transistor imprimé à base de PQT-12 sur support souple fonctionnalisé avec l'OTS (S&D en Pedot/Pss)**

## VI. CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE DES TRANSISTORS ORGANIQUES IMPRIMÉS

La meilleure stabilité du PQT-12 conduit à une meilleure fermeture du canal pour une polarisation de grille nulle (Fig. VI.43(a)). La figure VI.44 confronte les performances des transistors à base de PQT-12 imprimés sur support souple et wafer oxydé.

Support	$\mu_{\text{sat}}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	On/Off ratio	V <sub>T</sub> (V)	V <sub>G</sub> (V)
Support souple fonctionnalisé (e <sub>SiO<sub>2</sub></sub> = 4 nm)	3,5.10 <sup>-3</sup> +/- 1,1	1,1.10 <sup>2</sup> +/- 0,6	- 0,8 +/- 0,4	-3
Wafer Si oxydé (e <sub>SiO<sub>2</sub></sub> = 300 nm)	3,8.10 <sup>-3</sup> +/- 0,3	7.10 <sup>3</sup> +/- 2,2	- 11 +/- 2	-80

Fig. VI.44 : Paramètres électriques extraits pour les transistors imprimés réalisés sur différents supports (PQT-12 comme SCO et Pedot/Pss comme électrodes S&D)

Après fonctionnalisation du support souple multicouche, la mobilité extraite est similaire à celle des transistors réalisés sur wafer oxydé non fonctionnalisé. On pouvait s'attendre à avoir une mobilité plus élevée lorsque le PQT-12 est déposé sur une SAM d'OTS. Toutefois, comme précédemment pour le P3HT, même après fonctionnalisation, la rugosité à l'interface SCO/isolant réduit probablement l'efficacité du transport. La tension de seuil reste négative et inférieure à 1V en valeur absolue. Le faible ratio On/Off mesuré s'explique par le niveau de fuite à travers la grille, qui fixe la valeur de I<sub>off</sub> (I<sub>off</sub> > 10<sup>-9</sup> A).

### 3. Bilan

Dans ce chapitre, la démonstration d'un procédé basé sur l'impression par jet pour la réalisation à bas-coût de capacités MOS et de transistors organiques sur support souple a été faite et la technologie validée. Après son évaluation et optimisation sur wafer silicium oxydé (§VI), la technologie a été transférée sur support souple sans perte de performances majeures, en particulier en ce qui concerne la mobilité. De plus, le choix de ce type de substrat souple multicouche apporte des atouts majeurs à la technologie :

- la flexibilité des dispositifs électroniques imprimés
- les basses tensions de fonctionnement, |V| < 3V, conférées par la capacité élevée de l'oxyde de grille ultrafin (4nm)

Ce dernier point est primordial pour le développement d'applications qui intégreront ces dispositifs électroniques organiques, car la consommation en énergie en sera limitée.

Les performances après transfert sur support souple sont inhérentes à la rugosité du substrat, qui se retrouve à la surface de l'oxyde et réduit la mobilité des porteurs à l'interface SCO/oxyde, et à la qualité de l'oxyde de grille, qui induit des courants de fuite. De plus, l'extrême finesse de l'oxyde (4nm) conduit des problèmes de fiabilité et de reproductibilité et nécessite des précautions particulières lors des manipulations.

Néanmoins, l'intérêt d'un tel type de substrat reste indéniable pour la fabrication de composants électroniques imprimés. Dans cette optique, nous présenterons, dans les perspectives de ce travail de thèse, les nombreuses voies d'amélioration envisagées pour faire de ce type de substrat un élément clef dans notre technologie.

**BIBLIOGRAPHIE VI**

- [1] H. Sirringhaus, P.J. Brown, R.H. Friend, M.M. Nielsen, K. Bechgaard, B.M.W. Langeveld-Voss, A.J.H. Spiering, R.A.J. Janssen, E.W. Meijer, P. Herwig, D.M. de Leeuw, *Nature*, 401, 685 (1999)
- [2] R. J. Kline, M.D. McGehee, M.F. Toney, *Nature Materials*, 5, 222 (2006)
- [3] A. Zen, J. Pflaum, S. Hirschmann, W. Zhuang, F. Jaiser, U. Asawapirom, J.P. Rabe, U. Scherf, D. Neher, *Adv. Funct. Mater.*, 14, 8, 757 (2005)
- [4] Z. Bao, A. Dodabalapur, Lovinger, *Appl. Phys. Lett.*, 69, 26, 4108 (1996).
- [5] M.S.A. Abdou, F.P. Orfino, Y. Son, S. Holdcroft, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 19, 4518 (1997)
- [6] B.S. Ong, Y. Wu, P. Liu, *Proc. of the IEEE*, 93, 8, 1412 (2005)
- [7] J.-F. Chang, B. Sun, D.W. Breiby, M.M. Nielsen, T.I. Sölling, M. Giles, I. McCulloch, H. Sirringhaus, *Chem. Mater.* (2004)
- [8] H.E. Katz, Z. Bao, *J. Phys. Chem. B*, 104, 4, 671 (2000)
- [9] H. Jia, G.K. Pant, E.K. Gross, R.M. Wallace, B.E. Gnade, *Org. Elec.* (2005)
- [10] G. Horowitz, *J. Mater. Res.*, 19, 1946 (2004)
- [11] P.V. Necliudov, M.S. Shur, D.G. Gundlach, T.N. Jackson, *Sol. State Electron.*, 47, 259 (2003)
- [12] L. Burgi, H. Sirringhaus, R.H. Friend, *Appl. Phys. Lett.*, 80, 2913 (2002)
- [13] M. Shur, M. Jacunski, H. Slade, M. Hack, *Journal of the Society for Information Display*, 3, 4, 223 (1995)
- [14] L. Bürgi, T.J. Richards, R.H. Friend, and H. Sirringhaus, *Journal of Applied Physics*, 94, 9 (2003)
- [15] Y. Wu, P. Liu, B.S. Ong, T. Srikumar, N. Zhao, G. Botton, S. Zhu, *Appl. Phys. Lett.*, 86, 142102 (2005)
- [16] B.S. Ong, Y. Wu, P. Liu, S. Gardner, *Adv. Mater.*, 17, 1141 (2005)
- [17] B.H. Hamadani and D. Natelson, Extracting contact effects in Organic Field-Effect Transistors, *IEEE*, in press
- [18] J. Zaumseil, K.W. Baldwin, J.A. Rogers, *J. Appl. Phys.*, 93, 6117 (2003)

- [19] E.J. Meijer, G.H. Gelinck, E. van Veenendaal, B.H. Huisman, D.M. de Leeuw, T.M. Klapwick, *Appl. Phys. Lett.*, 87, 083503 (2005)
- [20] P.V. Pesavento, R.J. Chesterfield, C.R. Newman, C.D. Frisbie, *J. Appl. Phys.*, 96, 12, 7312 (2004)
- [21] L. Burgi, H. Sirringhaus, R.H. Friend, *Appl. Phys. Lett.*, 80, 16, 2913 (2002)
- [22] Y. Shen, A.R. Hosseini, M.H. Wong, G.G. Malliaras, *ChemPhysChem.*, 5, 16 (2004)
- [23] M. Grobosch, M. Knupfer, *Adv. Mater.*, 19, 754 (2007)
- [24] K. Seshadri, C.D. Frisbie, *Appl. Phys. Lett.*, 78, 993 (2001)
- [25] J.Z. Wang, J.F. Chang, H. Sirringhaus, *Appl. Phys. Lett.*, 87, 083503 (2005)
- [26] A.C. Fou, O. Onitsuka, M. Ferreira, M.F. Rubner, *J. Appl. Phys.*, 79, 7501 (1996)
- [27] A.C. Arias, M. Granström, D.S. Thomas, K. Petritsch, R.H. Friend, *Phys. Rev. B*, 60, 1854 (1999)
- [28] J.S. Kim, P.K.H. Ho, C.E. Murphy, A.J.A.B. Seeley, I. Grizzi, J.H. Burroughes, R.H. Friend, *Chem. Phys. Lett.*, 386, 2 (2004)
- [29] N. Koch, A. Elschner, J.P. Rabe, R.L. Johnson, *Adv. Mater.*, 17, 330 (2005)
- [30] I. Kyymissis, C. D. Dimitrakopoulos, S. Purushothaman, *IEEE Trans. Elec. Dev.*, 48, 6, 1060, 2001.
- [31] T. N. Jackson, Y. Y. Lin, D. J. Gundlach, H. Klauk, S. F. Nelson, *Organic Thin Film Transistors, 1997, International Semiconductor Device Research Symposium Proceedings*, pp. 409-412.
- [32] R.A. Street, A. Salleo, *Appl. Phys. Lett.*, 81, 15, 2887 (2002)
- [33] H. Sirringhaus, P.J. Brown, R.H. Friend, M.M. Nielsen, K. Bechgaard, B.M.W. Langeveld-Voss, A.J.H. Spiering, R.A.J. Janssen, W.W. Maijer, P. Herwig, D.M. de Leuw, *Nature*, 401, 685 (1999)
- [34] B.S. Ong et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 3378 (2004)
- [35] G. Horowitz, X. Z. Peng, D. Fichou, F. Garnier, *J. Appl. Phys.*, 67, 1, 528 (1990)
- [36] S. Scheinert, W. Schliefer, *Synth. Met.*, 139, 2, 501 (2003).
- [37] N. Zhao, O. Marinov, G. A. Botton, M. Jamal Deen, B.S. Ong, Y. Wu, P. Liu, 52, 10 (2005)

## **VI. CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE DES TRANSISTORS ORGANIQUES IMPRIMÉS**

---

- [38] E. J. Meijer, A. V. G. Mangnus, B.-H. Huisman, G.W. 't Hooft, D. M. de Leeuw, T. M. Klapwijk, *Synth. Metals*, 142, 1–3, 53 (2004)
- [39] S. Verlaak, V. Arkhipov, P. Heremans, *Appl. Phys. Lett.*, 82, 5, 745 (2003)
- [40] E. J. Meijer, A. Mangnus, C. Hart, D. M. de Leeuw, *Appl. Phys. Lett.*, 78, 24, 3902 (2001)
- [41] I. Torres, D. Taylor, E. Itoh, *Appl. Phys. Lett.*, 85, 2, 314 (2004)
- [42] L.A. Majewski, R. Schroeder, M. Grell, *Synth. Metals*, 144, 97 (2004)
- [43] L.A. Majewski, M. Grell, *Synth. Metals*, 151, 175 (2005)

## **CHAPITRE VII**

---

# **CONCLUSION GÉNÉRALE**

---

<b>A. REPONSE AU BESOIN.....</b>	<b>200</b>
1. <i>Plateforme d'impression .....</i>	<i>200</i>
2. <i>Formulation des encres .....</i>	<i>201</i>
3. <i>Technologie transistor.....</i>	<i>201</i>
4. <i>Optimisation des performances du transistor imprimé.....</i>	<i>201</i>
a) <i>Optimisation de la mobilité du semi-conducteur organique (SCO) imprimé.....</i>	<i>202</i>
b) <i>Optimisation du couple SCO/électrodes source et drain (S&amp;D) imprimé .....</i>	<i>203</i>
5. <i>Transistor imprimé sur support souple avec de basses tensions de fonctionnement.....</i>	<i>203</i>
6. <i>Etat de la technologie .....</i>	<i>203</i>
<b>B. PERSPECTIVES.....</b>	<b>204</b>
1. <i>Substrat souple multicouche.....</i>	<i>204</i>
2. <i>Résistances d'accès .....</i>	<i>205</i>
3. <i>Dispositifs avancés .....</i>	<i>205</i>
4. <i>Modélisation.....</i>	<i>206</i>
5. <i>Mobilité des semi-conducteurs imprimés.....</i>	<i>206</i>
6. <i>Technologie d'impression .....</i>	<i>206</i>



En guise de conclusion générale, la première partie a pour objectif de faire un bilan des travaux réalisés et résultats obtenus pour contribuer au développement de l'électronique imprimée. Dans la seconde partie, j'exposerai un certain nombre de perspectives envisagées dans la continuité de ce travail.

### **A. Réponse au besoin**

Pour les matériaux solubles, nous avons montré le potentiel indéniable de l'impression, en tant qu'alternative aux techniques classiques de la microélectronique. De fait, l'emploi de l'impression pour le dépôt de matériaux fonctionnels offre d'énormes avantages pour la réalisation de dispositifs électroniques bas-coût sur de grandes surfaces et, potentiellement, sur tous types de substrats. Ainsi, le but de cette thèse était d'étudier et d'implémenter la technologie émergente qu'est l'électronique imprimée par jet de matière.

A l'image du domaine de l'électronique organique fortement pluridisciplinaire, le travail réalisé durant cette thèse le fût également. Dans le but d'initier les activités dans le domaine au sein du département Packaging et Supports Souples (PS2), de nombreux aspects ont été abordés. L'objectif de cette thèse était de développer la technologie d'impression par jet de matière pour la réalisation de dispositifs électroniques organiques, en particulier le transistor. Un développement technologique de cette nature, totalement innovante, méritait d'approfondir certains éléments essentiels tels que le choix, la formulation et la caractérisation physico-chimique des matériaux associés, ainsi que la caractérisation électrique et l'optimisation des performances des OTFTs.

#### **1. Plateforme d'impression**

Au niveau technologique, le premier challenge a consisté à développer une plateforme d'impression par jet de matière avec les spécifications requises pour la réalisation de transistors organiques. La technologie a été validée par la réalisation de transistors imprimés sur différents supports en partant d'un support rigide, wafer de silicium, pour aboutir à un transistor souple imprimé sur un substrat polymère.

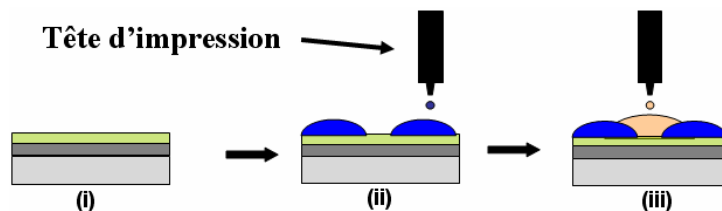
D'autre part, une étude paramétrique complète (paramètres physiques du système, propriétés physico-chimiques de l'encre et du substrat, par exemple) relative à l'impression par jet nous a permis de définir les paramètres critiques (parmi les principaux : la forme d'onde du signal de commande, la température du substrat et le pas d'impression) et, ensuite, les solutions adaptées à chaque type d'encre développée pour parvenir à un procédé d'impression performant, fiable et reproductible.

## 2. Formulation des encres

Pour parvenir à l'« imprimabilité » par jet d'un matériau fonctionnel, l'encre doit satisfaire un certain nombre de spécifications relativement à la tête d'impression utilisée. Nous avons caractérisé différents conducteurs (organiques et inorganiques) et semi-conducteurs (P3HT et PQT-12) dans les conditions relatives au procédé d'impression par jet afin d'en tirer les meilleures performances. Par cette approche, nous avons mis en évidence les paramètres spécifiques à la formulation (solvant et concentration du soluté sont les plus importants) des encres pour parvenir à une « processabilité » par jet de ces matériaux tout en conservant un niveau de performance maximum : essentiellement la mobilité et la stabilité des semi-conducteurs organiques, ainsi que la résistivité des conducteurs. Non seulement en raison de son faible coût de développement, le choix de l'impression par jet, et plus particulièrement celle dérivée de la technologie piézoélectrique, se justifie une nouvelle fois par la large gamme d'encres accessibles (polymères, oligomères, nanoparticules et nanofils inorganiques, ...) pour l'écriture directe de transistors.

## 3. Technologie transistor

Pour la réalisation du transistor, brique de base de toute fonction électronique, nous avons développé une technologie de fabrication basée sur l'impression par jet qui s'applique à différents supports, rigides ou souples intégrant la structure de grille du dispositif (Fig. VII.1).



**Fig. VII.1 : Technologie d'impression des transistors organiques développée dans cette thèse : substrat multicouche avec structure de grille intégrée (i), impression des électrodes S&D (ii) puis du semi-conducteur (iii)**

## 4. Optimisation des performances du transistor imprimé

La compréhension des mécanismes physiques régissant le fonctionnement des OTFTs est incontestablement au cœur de l'activité de nombreux centres de recherches et la dispersion des résultats montre qu'il n'existe pas de modèle unique pour décrire les caractéristiques électriques des OTFTs. De fait, les propriétés et performances des OTFTs diffèrent en particulier suivant :

- la nature de la couche organique active
- les électrodes et leurs niveaux de Fermi
- les méthodes de mise en œuvre

Les paramètres fondamentaux caractérisant la couche active du transistor sont :

- la position des niveaux d'énergie
- la nature des interfaces
- la bande interdite et sa morphologie
- la mobilité des porteurs
- la concentration d'impuretés
- le potentiel d'oxydation (stabilité vis-à-vis du dopage)

Les deux premiers facteurs influencent l'injection des porteurs alors que les 3 derniers déterminent les propriétés de transport des charges injectées. Néanmoins, il ne faut pas oublier que tous ces paramètres sont dépendants les uns des autres. Par exemple, la mobilité dépend fortement de la concentration en impuretés. Ainsi, pour améliorer les performances des transistors, il est certes nécessaire de comprendre mais aussi d'améliorer le transport des charges et l'injection. Ainsi, les électrodes doivent satisfaire un certain nombre de spécifications, incluant une faible résistivité, une stabilité chimique, un travail de sortie approprié pour l'injection de charges dans le semi-conducteur.

### **a) Optimisation de la mobilité du semi-conducteur organique (SCO) imprimé**

La partie imprimée la plus critique du transistor est sans nul doute le semi-conducteur. Cette étude montre que les propriétés du transistor dépendent, certes du semi-conducteur utilisé bien sûr, mais également des conditions de dépôt et de recuit. En particulier, via les structures-test, nous avons pu mettre en évidence le rôle majeur du recuit et optimisé les conditions de celui-ci. Pour le PQT-12, la mobilité maximale obtenue est de  $5,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  pour un recuit comportant deux paliers : le premier à  $80^\circ\text{C}$  pendant 1h, le second à  $130^\circ\text{C}$  pendant 30 min (électrodes S&D en Pt et fonctionnalisation de surface avec l'OTS).

De plus, bien que les procédés de la microélectronique utilisés pour la réalisation des véhicules-test n'entrent pas dans le cadre de l'électronique imprimée, pour des contraintes de coût, ces structures nous ont apporté des informations et des éléments de compréhension des phénomènes physiques qui régissent le fonctionnement du transistor. Cette étude nous a notamment permis de mettre en évidence un autre point primordial pour les performances du transistor qu'est la réalisation d'un contact électrique le moins résistif possible entre le SCO et les électrodes S&D, afin de tirer le meilleur parti possible de la mobilité intrinsèque du SCO. Les meilleures performances, obtenues avec des électrodes S&D en Pt par rapport à l'Au, s'expliquent par la réduction des résistances de contact, en raison du travail de sortie plus élevé du Pt, qui réduit la barrière Schottky, conformément au modèle de Mott-Schottky.

### **b) Optimisation du couple SCO/électrodes source et drain (S&D) imprimé**

L'étude réalisée démontre l'attention particulière requise pour le choix des électrodes S&D. De fait, des électrodes S&D imprimées très peu résistives ( $17\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ), imprimées à partir d'une encre à base de nanoparticules d'Ag, ne confèrent pas inévitablement de bonnes performances aux transistors. Néanmoins, la très faible résistivité du matériau imprimé à partir de cette encre fait de celle-ci une option de premier choix pour la réalisation d'interconnexions dans les circuits imprimés, notamment en raison des températures de recuit relativement basses ( $130^\circ\text{C}$ ), compatibles avec les substrats plastiques.

A contrario, le Pedot/Pss, mille fois plus résistif, conduit aux résistances de contact les plus faibles de l'ensemble de l'étude lors d'une prise de contact sur le PQT-12, en raison de son travail de sortie plus élevé.

En confrontant les performances des transistors avec des électrodes S&D imprimées à celles de transistors pourvus d'électrodes S&D métalliques, nous avons démontré que les résistances de contact dépendent également de la nature des matériaux mis en jeu dans l'interface de contact, et non pas seulement des niveaux d'énergie respectifs de ces matériaux avant contact. L'analyse des performances des transistors imprimés met donc en échec le modèle classique de Mott-Schottky. En réalité, un dipôle d'interface, issu d'une couche interfaciale, se crée lors de la mise en contact et modifie la hauteur de barrière attendue par ce modèle. Les meilleures performances, étant obtenues avec le Pedot/Pss, surpassant le Pt, nous pouvons conclure que le dipôle de cette interface est plus faible pour une interface organique/organique que pour une interface métal/organique.

### **5. Transistor imprimé sur support souple avec de basses tensions de fonctionnement**

La viabilité de notre démarche scientifique est confirmée par le succès du transfert de la technologie sur support souple sans perte de performances majeures des transistors imprimés. De plus, grâce au choix du substrat multicouche avec un oxyde de grille ultrafin, les transistors flexibles imprimés fonctionnent à basses tensions, ( $|V| < 3\text{V}$ ), une nécessité pour leur intégration dans des dispositifs électroniques.

### **6. Etat de la technologie**

La démarche mise en œuvre tout au long de ce travail de thèse nous a permis de progresser dans la définition, le développement et la validation de briques technologiques de base d'une future ligne de production pour la réalisation de fonctions électroniques imprimées sur support souple. Pour cela, 3 avancées prometteuses ont été réalisées :

- la mise au point d'une technique de dépôt bas-coût, via le développement d'une plateforme d'impression par jet de matière
- le développement d'une technologie transistor simple, adaptée à la fabrication de masse et aux grandes surfaces, pour la réalisation de transistors optimisés en termes de performances électriques, en particulier au niveau des résistances de contact
- le transfert de la technologie sur support souple en ajoutant la fonctionnalité de basses tensions de fonctionnement au transistor imprimé.

Après validation de ces 3 points, nous disposons désormais de l'élément de base à toute fonction électronique, le transistor, à bas-coût sur support souple optimisé pour le développement de démonstrateurs.

### **B. Perspectives**

#### **1. Substrat souple multicouche**

La première perspective envisagée concerne le développement d'un substrat multicouche, semblable à celui utilisé dans cette étude, mais plus performant. En effet, celui de l'étude montre de nombreuses perspectives d'améliorations en particulier sur la rugosité du substrat et la qualité de l'oxyde. De fait, l'étude a montré que la rugosité et l'extrême finesse de l'oxyde limitent les performances et la fiabilité des transistors. Néanmoins, l'intérêt d'un tel type de substrat reste indéniable pour la fabrication de composants électroniques imprimés et de nombreuses voies d'amélioration sont envisagées pour faire de ce type de substrat un élément clef dans notre technologie :

- Identification d'un substrat souple peu rugueux
- Dépôt d'une couche de  $\text{SiO}_2$  plus épaisse et de meilleure qualité : l'épaisseur sera limitée par les tensions de fonctionnement visées
- Dépôt d'un oxyde « high-k » qui permettra de déposer une couche plus épaisse tout en conservant une capacité de grille élevée, et donc des tensions de fonctionnement faibles. Plusieurs voies sont envisageables pour le dépôt : croissance de l'oxyde natif d'une couche de métal déposé sur le support souple par voie électrochimique (anodisation) ou par oxydation plasma oxygène, sol-gel, ...
- Dépôt d'un isolant polymère sur le substrat souple métallisé
- Dépôt d'un isolant polymère sur un oxyde inorganique pour la réalisation d'un oxyde de grille hybride organique/inorganique

De fait, l'utilisation d'un isolant polymère s'avère souvent plus performante, car dans le cas d'une interface SCO/isolant inorganique, par exemple SCO/ $\text{SiO}_2$ , la présence de liaisons pendantes perturbe le transport au niveau de l'interface [1]. Or, nous avons vu que le

transport dans le canal est localisé au niveau de l'interface et le choix d'un isolant organique élimine la présence de ces liaisons. Ainsi, en plus des nouvelles possibilités au niveau du procédé, dépôt de l'isolant par jet de matière par exemple, on espère par la même occasion améliorer les performances des transistors. Le choix s'oriente vers un polymère isolant réticulable. Cette propriété est très intéressante car l'isolant ne sera pas modifié par le dépôt des couches supérieures, couple S&D/SCO.

### 2. Résistances d'accès

Une autre perspective, pour réduire les résistances d'accès dans le transistor imprimé, est actuellement en cours de développement au laboratoire. L'approche consiste à imprimer des électrodes S&D à partir d'une encre hybride organique/inorganique en incorporant des nanoparticules métalliques dans une matrice de polymère conducteur. L'idée est de combiner la faible résistivité obtenue avec les nanoparticules métalliques à la réalisation d'une interface organique/organique entre le SCO et le polymère conducteur plus favorable à l'injection.

### 3. Dispositifs avancés

La technologie des transistors organiques imprimés est actuellement confrontée à deux difficultés pour s'imposer en tant que technologie alternative à la microélectronique silicium pour l'électronique digitale de faible complexité : i) la consommation électrique et ii) le contrôle et l'homogénéité des propriétés électriques sur « feuille ». Les orientations décrites dans le §VII.B.1 ci-dessus contribuent à apporter une solution combinée à ces deux problématiques en garantissant l'homogénéité et la finesse de l'isolant de grille par le recours aux technologies couches minces éprouvées. Cette approche est certes légitime, mais reste limitante et demande à être complétée par le développement de dispositifs à effet de champ complémentaires, voire par le développement de nouveaux dispositifs présentant des seuils de commutation moins sensibles aux dispersions technologiques de l'impression par jet. Des résultats préliminaires intéressants portant sur l'étude du transport ambipolaire dans des structures OTFT indiquent qu'une électronique digitale complémentaire à base de matériaux organiques n'est pas pure utopie.

Ainsi, une autre voie en cours au laboratoire est l'utilisation de la technologie développée pour l'impression de transistors ambipolaires. En effet, la réalisation de ces dispositifs à bas-coût constituerait un grand pas vers l'application, par la réalisation d'un design complémentaire simplifié pour la réalisation de fonctions logiques.

#### **4. Modélisation**

Un travail conséquent doit encore être fait pour progresser sur la compréhension du transport et des mécanismes d'injection aux différentes interfaces au sein du transistor afin de converger sur des modèles physiques et électriques réalistes. Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont mis en évidence l'importance de ce travail et cette thématique est depuis peu développée dans le département. De fait, ces modèles devraient assez rapidement permettre de simuler le transistor afin de valider rapidement des architectures simples pour constituer une bibliothèque de fonctions logiques de base pour la réalisation de circuits.

#### **5. Mobilité des semi-conducteurs imprimés**

L'amélioration des propriétés des semi-conducteurs imprimés et une meilleure compréhension des mécanismes physiques devraient contribuer prochainement à la réalisation de transistors suffisamment performants pour élargir leur intégration dans les diverses applications envisagées. Un point essentiel pour le développement de la technologie sur lequel il faut encore travailler est la relation entre les propriétés des matériaux et la technique de dépôt. De fait, en plus de l'amélioration des propriétés intrinsèques des matériaux, il est absolument essentiel d'optimiser leur « imprimabilité ». Dans cette optique, l'ingénierie moléculaire des semi-conducteurs organiques doit prendre en compte les spécificités des procédés d'impression.

L'impression par jet de matériaux inorganiques en solution, à partir d'encres à base de nanoparticules, est une voie très prometteuse pour atteindre des mobilités plus élevées.

#### **6. Technologie d'impression**

Le développement technologique des systèmes d'impression « drop-on-demand » doit se poursuivre. Aujourd'hui, ces systèmes de plus en plus fiables peuvent produire des gouttes très petites (<10 pL) et sont capables de les positionner précisément sur le substrat : ces 2 points sont cruciaux pour atteindre la cible en terme de résolution pour les applications. Reste à améliorer les cadences de production, que beaucoup avancent comme étant l'inconvénient majeur de l'impression par jet par rapport aux techniques d'impression collectives conventionnelles (offset, flexographie, gravure). L'apparition de têtes d'impression de plus en plus larges, et la possibilité de les juxtaposer, ainsi que l'augmentation de leur fréquence de fonctionnement sont autant de possibilités qui devraient permettre d'augmenter les cadences de production. De plus, l'impression par jet peut être intégrée relativement facilement dans une grande variété de procédés de fabrication dans un environnement « roll-to-roll ». L'une des caractéristiques majeures, qui lui est propre, est sa capacité à changer

rapidement le design des motifs imprimés, sans réaliser une nouvelle forme imprimante : avantage majeure par rapport aux techniques conventionnelles. Au final, cette technologie est loin d'avoir atteint ses limites en termes de performances du procédé.

\*\*\*

## **BIBLIOGRAPHIE VII**

- [1] A. Facchetti, M.-H. Yoon, T.J. Marks, *Adv. Mater.*, 17, 1705 (2005)



# **ANNEXE**

---

## **DOMAINES D'APPLICATIONS DE L'ÉLECTRONIQUE ORGANIQUE**

1. *Ecrans*.....208
2. *Identification radiofréquence RFID* .....210
3. *Objets communicants intelligents : « smart objects »* .....212

L'électronique organique s'applique à la réalisation d'une grande variété de dispositifs, que l'on peut classer en 2 catégories : les composants passifs et actifs. Les composants actifs sont ceux qui remplissent des fonctions de basculement, redressement, mémoire, détection, émission de lumière, ... Quelques exemples de composants passifs sont les antennes, résistances, capacités, inductances, ...

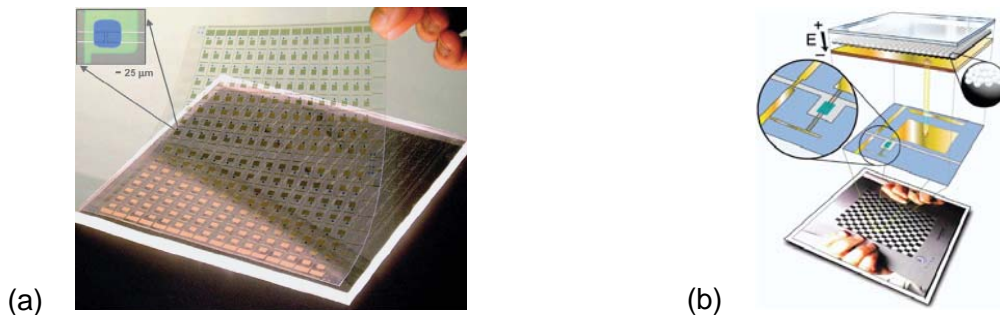
L'électronique plastique ouvre de nombreuses autres perspectives d'applications plus avancées : écrans flexibles, étiquettes intelligentes RFID, objets communicants intelligents avec capteurs (gaz, biologique, ...), mémoires et source d'énergie (cellule photovoltaïque, batterie, ...) intégrés (« smart objects »). Bon nombre d'articles présentent ses "vertus" comme étant la base d'une véritable révolution au niveau des applications et de leur intégration dans notre vie quotidienne.

### **1. Ecrans**

Les avantages majeurs de l'électronique imprimée résident dans la possibilité de fabriquer des dispositifs à bas-coût, sur supports souples, et sur de grandes surfaces. Un domaine où toutes ces forces convergent est celui des écrans imprimés. De nombreuses entreprises impliquées en électronique organique se focalisent sur la production de ces écrans. De fait, l'une des premières applications du transistor organique imprimé fût la fabrication de matrices actives pour les écrans électrophorétiques souples et bistables (e-paper) (Fig. A.1), i.e. ils peuvent garder leur état (image) sans consommation d'énergie. Un apport d'énergie est seulement nécessaire pour changer l'image sur l'écran. L'écran électrophorétique le plus populaire est constitué de petites sphères remplies avec des sphères blanches chargées et un liquide coloré noir. Sous l'application d'un champ électrique, les sphères chargées sont attirées à la surface supérieure, le pixel est blanc. Si on inverse le champ, les sphères sont attirées à la surface inférieure, le pixel est noir. Les

sphères peuvent être colorées et l'écran possède un bon contraste (meilleure qu'un journal papier) indépendant de l'angle de vision.

Des acteurs importants dans ce domaine sont les chercheurs des Bell Labs, désormais intégrés dans le groupe Lucent. Ils prévoient comme application initiale la réalisation de matrices actives pour le papier électronique [11] en partenariat avec la société E-Ink [12]. Ce partenariat a abouti à la réalisation d'un écran 6 pouces, soit 256 pixels (épaisseur 1mm) [13]. Le papier électronique est une bonne cible comme première application des OTFTs, puisqu'elle ne nécessite pas des taux de rafraîchissement élevés, ni des vitesses de basculement rapides pour les transistors qui contrôlent les pixels.



**Fig. A.1 : Matrice active sur substrat plastique composée de plusieurs centaines de transistors : le semi-conducteur organique est bleu, l'électrode de grille verte et les électrodes Source/Drain et interconnexions en or (a), Description de la cellule unitaire d'un écran électrophorétique pour le papier électronique (b) [1]**

Xerox conduit également des recherches sur les OTFTs. Xerox Research Center of Canada est focalisé principalement sur le développement de matériaux performants imprimables par jet tandis que le centre de Palo Alto (CA, USA) développe le procédé. Là encore la première application visée est la matrice active pour les écrans flexibles.

D'autre part, l'impression par jet est une technologie prometteuse pour la réalisation d'écrans OLED (Organic Light Emitting Diodes), développée par Cambridge Display Technology (CDT), Epson et Kodak notamment, pour leur intégration dans différents appareils portables (téléphone portable, PDA, appareil photo numérique, rasoir, ...) voir à terme pour les écrans d'ordinateur ou la télévision. La société Seiko Epson Corp. a réalisé un prototype d'écran couleur 40 pouces en utilisant le jet de matière pour le dépôt des matériaux organiques. Un des avantages majeurs de ces écrans émissifs à base d'OLEDs est une consommation divisée par quatre comparée à leur homologue à cristaux liquides. La réalisation de ces écrans bon marché, léger et flexible, à partir de matériaux processés en solution, dépend du développement d'un procédé robuste et bas-coût d'impression de ces matériaux sur différents supports.

L'évènement majeur, preuve irréfutable de l'émergence de l'électronique imprimée au niveau industriel, est l'annonce par Plastic Logic, UK, début 2007, de la construction d'une usine dédiée à la fabrication d'écrans avec matrices actives flexibles. Cette première usine

de fabrication en électronique plastique à une échelle commerciale sera implantée à Dresde, Allemagne. Le financement, 100 millions de dollars, est l'un des plus importants de l'histoire en Europe, traduisant l'intérêt général de cette technologie et son caractère révolutionnaire. Cette usine devrait produire des modules d'écran pour des dispositifs électroniques portables, une catégorie de produits qui, d'après les prédictions devrait atteindre 41,6 millions d'unités en 2010 [2]. La capacité de production sera initialement de plus d'un million d'écran par an et débutera en 2008. Ces matrices actives piloteront des pixels composés d'éléments électrophorétiques de la technologie E Ink. Ces écrans, qualifiés par le slogan « take anywhere, read anywhere », seront intégrés dans des lecteurs électroniques portables (papier électronique) (Fig. A.2). La finesse, la légèreté et la robustesse, permises par la flexibilité des écrans, permet, d'après la société, de réaliser des lecteurs électroniques aussi confortable à lire que le papier aussi bien à la plage, que dans le train ou à la maison. La connectivité sans fil permettra aux utilisateurs d'acheter et de télécharger aisément la dernière édition d'un journal ou un livre.



(a)



(b)



(c)

**Fig. A.2 : Vision de Plastic Logic de l'utilisation du papier électronique "take anywhere, read anywhere" utilisant la technologie E Ink® Imaging Film (a), (b) et (c) [3]**

L'objectif de Plastic Logic étant de développer un transistor entièrement imprimé [8], cela pour tirer parti des avantages de l'impression par jet, notamment le coût des équipements de fabrication inférieure aux technologies silicium. De fait, le capital nécessaire au montage d'une ligne de fabrication de circuits à base de polymères est estimé à environ 30% de celui nécessaire pour une ligne silicium [7]. En plus, les coûts de fonctionnement seraient également réduits. L'autre avantage majeur de la technique d'impression par jet est la flexibilité dans le design. Il n'est pas nécessaire de modifier des photomasques, le design des circuits peut être modifié simplement en changeant le fichier de données utilisé pour générer les motifs imprimés. Cette capacité de réaliser rapidement des changements dans le design est particulièrement avantageuse pour le prototypage rapide mais également pour la personnalisation de masse des produits.

## **2. Identification radiofréquence RFID**

Depuis 2003, sous l'impulsion notamment de Wal-Mart, groupe américain spécialisé dans la grande distribution, et le département américain de la défense, il y a eu un intérêt

immense pour les technologies d'impression pour la RFID. Si l'étiquette RFID (tag) pouvait être produite pour quelques cents, cela permettrait un développement de l'étiquetage sur la majorité des produits. Le marché potentiel de telles étiquettes pourrait être énorme,  $10^6$ - $10^9$  étiquettes/an, ce qui attire l'attention de nombreux industriels. Le seul moyen de produire ces étiquettes en aussi grand nombre semble être l'impression, aussi bien pour le circuit que l'antenne. Les étiquettes RFID sont probablement l'opportunité la plus excitante pour l'électronique imprimée pour remplacer les codes-barres traditionnels. Elles peuvent stocker des informations pouvant être transmises sans fil à un lecteur. Leurs applications couvrent plusieurs domaines : la sécurité, la logistique, la lutte contre la contrefaçon, ... Le marché en 2006 était de l'ordre de 7,5 milliards de dollars [4]. L'intégration de ces étiquettes sur des produits à forte valeur ajoutée est actuellement très répandue, néanmoins, leur intégration sur des produits moins chers est actuellement limitée par leur prix de revient. Aujourd'hui, les étiquettes RFID à base de silicium coûtent environ 0,3 \$. Leur prix de revient doit être abaissé à 0,01 \$ pour une intégration dans les produits de tous les jours et le remplacement des codes-barres [6]. Les substrats plastiques flexibles utilisés pour cette électronique bas-coût permettront l'intégration de ces étiquettes sur des produits non rigides, comme le textile ou le papier (Fig. A.3).



**Fig. A.3 : Modèle d'une étiquette RFID flexible sur substrat polymère (PolyIC) [6]**

L'étendue considérable de ces étiquettes pourrait changer à terme significativement la manière d'acheter et d'utiliser les produits. Par exemple, aux hypermarchés, il suffirait de passer son chariot sous un portique lecteur pour scanner l'ensemble de son contenu : inutile pour la caissière de manipuler chaque article et de le scanner. Les produits équipés RFID pourraient également communiquer avec les appareils ménagers : le réfrigérateur pourrait ainsi afficher par exemple la date limite de consommation de l'ensemble des produits qu'il contient, une chemise pourrait dire à la machine quel programme utiliser, une pizza indiquer le temps et la température de cuisson au four [5], ...

Outre les composants passifs, un élément actif majeur pour la réalisation de ces étiquettes RFID est le transistor. De nombreuses sociétés travaillent sur le développement des transistors organiques (Organic Thin Film Transistors, OTFTs) dans le but de les intégrer dans ces différentes applications (écrans, RFID, ...). La technologie OTFT, bas-coût et grande surface, est particulièrement bien adaptée au marché du tag RFID [7]. De plus, la fabrication de ces transistors peut être réalisée à basse température et donc être compatible

avec des substrats plastiques souples. Le principal obstacle à surmonter pour ces tags imprimés pour l'application RFID sont les fréquences de fonctionnement élevées. De fait, la limitation résulte dans la faible mobilité des charges  $0,01$  to  $0,1$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$  et la géométrie grossière, les techniques d'impression autorisant la réalisation de transistors avec des longueurs de canaux généralement de quelques dizaines de micromètres.

Philips travaille également sur le développement de transistors polymères. Leurs dispositifs sont réalisés par spin-coating et photolithographie [9][10]. Il est évident que la lithographie est à proscrire pour des perspectives de coût. Néanmoins, Philips justifie son approche par l'utilisation de seulement 3 masques. Par ce procédé, Philips a démontré des circuits intégrés sur plastique avec plus de 300 transistors [9][10]. Le plan de commercialisation de cette technologie n'est pas clairement affiché.

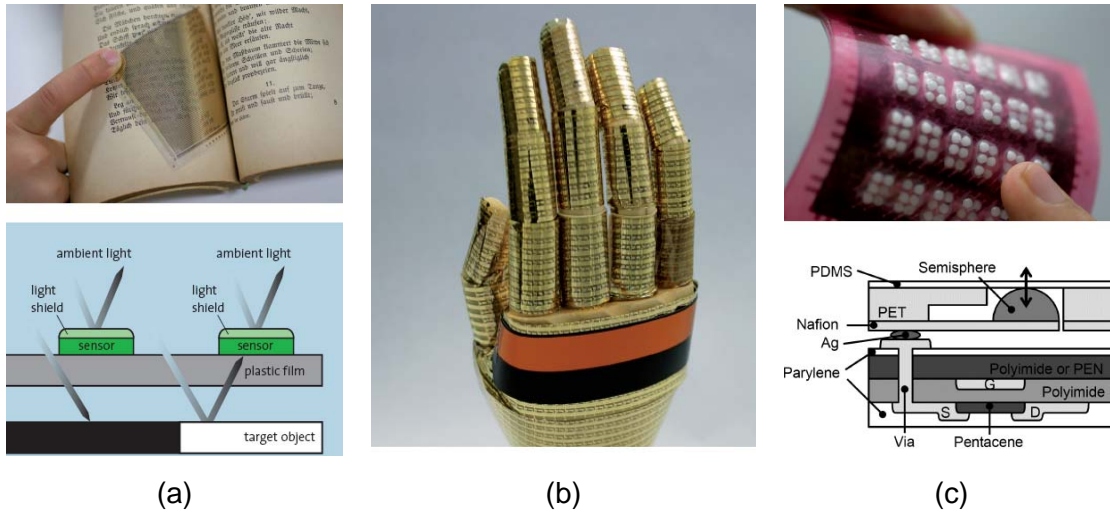
### **3. Objets communicants intelligents : « smart objects »**

Les fonctionnalités de ces dispositifs sont extrêmement variées, ils peuvent notamment intégrer des capteurs (gaz, biologique, température, pression, lumière ...), des mémoires, des sources d'énergie (cellule photovoltaïque, batterie, ...), ...

Sur ce dernier point, l'électronique organique s'applique aussi à la génération d'énergie pour les batteries et le photovoltaïque. Bien que les batteries utilisent généralement des matériaux inorganiques pour l'anode et la cathode, il y a un effort important sur le développement d'électrolytes polymères qui offriraient une conductivité ionique comparable aux électrolytes liquides. Les batteries imprimées devraient être intégrées dans différents produits comme source d'énergie. Sans doute, le challenge le plus immense et excitant pour l'électronique plastique est de résoudre les problèmes énergétiques du monde actuel par la réalisation de cellules solaires. Le but est de produire efficacement de l'énergie à partir de l'énergie solaire à bas coût avec des cellules légères et flexibles intégrables partout. Bien que l'efficacité des semi-conducteurs inorganiques soit plus élevée, les semi-conducteurs organiques permettent de produire à bas-coût de plus grand volumes, sur de grandes surfaces. Plusieurs entreprises travaillent activement sur ces technologies.

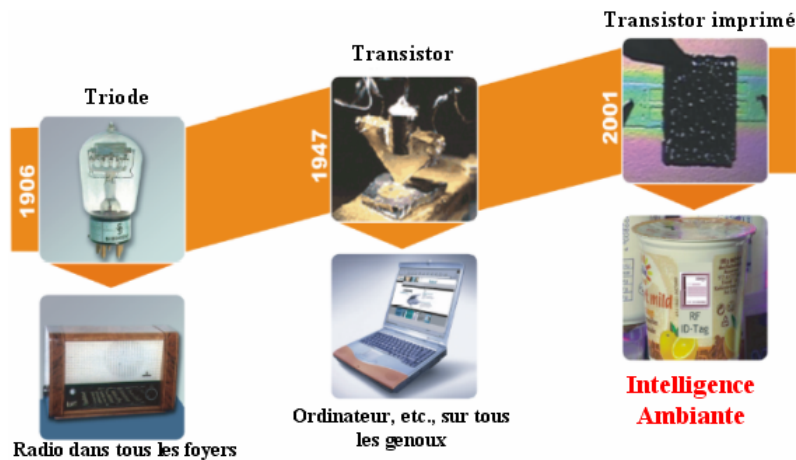
Un autre marché potentiel pour l'électronique organique est celui des capteurs. Les couches organiques peuvent être sensibles à de nombreux stimuli, comprenant la température, la pression, la lumière, l'identité chimique, ... Ces principes ont été utilisés pour le développement de nombreux types de dispositifs : capteurs chimiques, nez électronique, photodiodes (Fig. A.4(a)),... L'équipe du professeur Someya [14], Université de Tokyo, a développé un scanner souple à partir d'une matrice de photodiodes (Fig. A.4(a)). Le dispositif le plus avancé actuellement est le développement d'une peau artificielle pour les robots comprenant des capteurs de pression et de température (Fig. A.4(b)) [14]. Des

actionneurs ont été réalisés en utilisant l'électronique organique [14]. La démonstration la plus marquante est la réalisation d'une feuille de braille électronique flexible (fig. A.4(c)).



**Fig. A.4 : Scanner de lumière flexible à partir d'une matrice de photodiodes (a), « Peau artificielle » à base de capteurs de pression et température (b), feuille de braille électronique et schéma de fonctionnement des actionneurs (c) [14]**

La comparaison des performances organiques/inorganiques amène à envisager l'électronique plastique non pas comme un concurrent à la technologie silicium actuelle mais plutôt comme son complément. De part son coût plus faible, et grâce aux propriétés intéressantes de ces plastiques, telle que la flexibilité, de nouveaux types d'applications jusqu'ici irréalisables sont envisagées et des produits commerciaux commencent à apparaître. L'intérêt d'utiliser les technologies d'impression pour la mise en œuvre des matériaux organiques est indéniable et constitue une véritable rupture technologique. Nous sommes encore loin d'imaginer l'ensemble des possibilités de la technologie mais cela nous laisse envisager la future omniprésence de l'électronique dans la vie de tous les jours que cette révolution électronique devrait produire : nous devrions très prochainement vivre dans ce que l'on appelle d'ores-et-déjà l' « intelligence ambiante » (fig. A.5).



**Fig. A.5 : L'électronique imprimée : une nouvelle révolution électronique ?**

**BIBLIOGRAPHIE ANNEXE 1**

- [1] A. Rogers, MRS Bulletin, 26, 7, 531 (2001)
- [2] 'The Dedicated e-Reader Market', AFAICS Research Ltd. ([www.afaics.com](http://www.afaics.com)) (July 2006)
- [3] [www.plasticlogic.com/hi-res.php](http://www.plasticlogic.com/hi-res.php)
- [4] E. Rutherford, McDonald's Puts Hot Technology in Consumer's Hands, Darwin Magazine, 6/1/2001 (2001)
- [5] Checkout chips, Australian Electronics Engineering, august (2001)
- [6] <http://www.polyic.com>
- [7] C.D. Dimitrakopoulos, D.J. Mascaro, IBM J. Res. & Dev., 45, 1, 11 (2001)
- [8] A. Bernard, Plastic Logic Takes Aim at Displays, Packaging and Bar Codes, Nanoelectronics Planet, 9/11/2002 (2002)
- [9] C.J. Drury et al., Appl. Phys. Lett., 73, 1, 108 (1998)
- [10] G.H. Gelinck, T.C.T. Geuns, D.M. de Leeuw, Appl. Phys. Lett., 77, 10, 1487 (2000)
- [11] J.A. Rogers, Printing techniques and Plastic Electronics for Paperlike Displays, Conference on Digital Printing Techniques, San Diego (2002)
- [12] C.C. Mann, Electronic paper turns the Page, Technology Review, March, 42 (2001)
- [13] Innovation marks significant milestone in the development of electronic paper, Press Release, [www.lucnet.com](http://www.lucnet.com), 11/20/2000 (2000)
- [14] <http://www.ntech.t.u-tokyo.ac.jp>

N° d'ordre : 447 M

**Mickaël Barret**

**Organic Thin-Film Transistor Inkjet Printing on Flexible Substrate**

**Keywords : Inkjet Printing, Organic Thin-Film Transistors, Low-Operating Voltage, Polythiophenes, Flexible Substrate**

**Abstract**

Printing potential is undeniable as an alternative to microelectronics conventional processes for low-cost electronics device manufacturing in high volume on all kind of substrates. Within this framework, the objective was the study and implementation of the emerging inkjet-printed electronics.

From a technological point of view, the first challenge consisted of an inkjet printing platform development with the required specifications for Organic Thin-Film Transistor (OTFT) manufacturing. The technology succeeded in printing OTFTs on different substrates from unflexible one, silicon wafer, to reach a printed flexible transistor on a plastic substrate. A complete inkjet printing parametric study allowed critical parameter identification to achieve a competitive, reliable and reproducible printing process for OTFT direct-writing. Such an innovative technological development needed to go further in some essential points like material selection and characterization, as well as OTFT electrical characterization and performance enhancement. A special effort was dedicated to novel conductive and semiconductive material-based ink development to reach improved electrical properties.

The approach enabled to progress in the technological step definition, development and validation for printed electronic function manufacturing on flexible substrate. In fact, we developed a simple transistor technology adapted to high-volume printing of transistors optimized in terms of electrical performances on all kind of substrates. This work demonstrated in particular that the contact resistance reduction is fundamental and a specific attention is required for source and drain electrode selection. Indeed, low-resistive electrodes ( $17\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ) printed from silver nanoparticle-based ink do not inevitably confer good performances to the transistor. However, a conducting polymer, Pedot/Pss, a thousand times more resistive, leads to the lowest contact resistances in contact with PQT-12, most competitive  $\pi$ -conjugated polymer of this study, due to its higher work function. Furthermore, the results indicated that the contact resistances depending on interface nature, too, and not only on respective material energy levels before contact, according to Mott-Schottky model.

By using a multiple-layer substrate with an ultra-thin oxide (4 nm), the flexible printed transistors had low-operating voltages ( $|V| < 3\text{V}$ ), a required condition for their integration in wearable electronic devices. In the end, the electronic function basic structure, the transistor, is available at low-cost on flexible substrate for demonstrator development.



# Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

N° d'ordre : 447 M

**Mickaël Barret**

**Impression par jet de matière de transistors organiques sur support souple**

**Spécialité : Microélectronique**

**Mots clefs : Impression par jet, Transistor organique, Basse tension de fonctionnement, Polymères conjugués, Support souple**

## **Résumé**

Le potentiel de l'impression, en tant qu'alternative aux techniques classiques de la microélectronique, est indéniable pour la réalisation de dispositifs électroniques à bas coût sur de grandes surfaces et tous types de substrats. Dans cette optique, l'objectif était d'étudier et d'implémenter la technologie émergente qu'est l'électronique imprimée par jet de matière.

Au niveau technologique, le premier challenge a consisté à développer une plateforme d'impression par jet de matière avec les spécifications requises pour la réalisation de transistors organiques. La technologie a été validée par la réalisation de transistors imprimés sur différents supports en partant d'un support rigide, wafer de silicium, pour aboutir à un transistor souple imprimé sur un substrat polymère. Une étude paramétrique complète relative à l'impression par jet a permis de définir les paramètres critiques pour parvenir à un procédé d'impression performant, fiable et reproductible pour l'écriture directe de transistors. Un développement technologique de cette nature, totalement innovante, méritait d'approfondir d'autres éléments essentiels tels que le choix, et la caractérisation physico-chimique des matériaux associés, ainsi que la caractérisation électrique et l'optimisation des performances des transistors. Un effort majeur a été dédié au développement d'encres à base de nouveaux matériaux (conducteurs et semiconducteurs) avec des propriétés améliorées (résistivité, mobilité, stabilité,...).

La démarche mise en oeuvre a permis de progresser dans la définition, le développement et la validation de briques technologiques de base pour la réalisation de fonctions électroniques imprimées sur support souple. De fait, nous avons mis au point une technologie transistor simple, adaptée à la fabrication de masse, aux grandes surfaces et à tous types de substrat, y compris souples, pour la réalisation de transistors optimisés en termes de performances électriques. Ce travail montre, en particulier, que la réduction des résistances de contact est primordiale et qu'une attention toute particulière est requise pour le choix des électrodes source et drain. En effet, des électrodes très peu résistives ( $17\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ), imprimées à partir d'une encre à base de nanoparticules d'argent, ne confèrent pas inévitablement de bonnes performances aux transistors. A contrario, un polymère conducteur, le Pedot/Pss, mille fois plus résistif, conduit aux résistances de contact les plus faibles lors d'une prise de contact sur le PQT-12, polymère  $\pi$ -conjugué le plus performant de l'étude, en raison de son travail de sortie plus élevé. De plus, les résultats obtenus montrent que les résistances de contact dépendent également de la nature de l'interface, et non pas seulement des niveaux d'énergie respectifs des matériaux avant contact, conformément au modèle de Mott-Schottky.

De par le choix d'un substrat souple multicouche avec un oxyde de grille ultrafin (4nm), les transistors flexibles imprimés fonctionnent à basses tensions ( $|V| < 3\text{V}$ ), une condition nécessaire à leur intégration dans des dispositifs électroniques portables. Au final, nous disposons de l'élément de base à toute fonction électronique, le transistor, à bas-coût sur support souple pour le développement de démonstrateurs.