HAL
open science

Développement de transistors à effet de champ organiques et de matériaux luminescents à base de nanoclusters par impression à jet d'encre

Malo Robin

▶ **To cite this version:**

Malo Robin. Développement de transistors à effet de champ organiques et de matériaux luminescents à base de nanoclusters par impression à jet d'encre. Electronique. Université de Rennes, 2017. Français. NNT : 2017REN1S105 . tel-01758934

HAL Id: tel-01758934

https://theses.hal.science/tel-01758934v1

Submitted on 5 Apr 2018

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.

THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire

pour le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention : Electronique

Ecole doctorale MathSTIC

présentée par

Malo ROBIN

Préparée à l'unité de recherche IETR – UMR CNRS 6164
Institut d'Electronique et de Télécommunication de Rennes
et à l'ISCR – UMR CNRS 6226
Institut des Sciences Chimiques de Rennes
UFR Sciences et Propriétés de la Matière

Développement de transistors à effet de champ organiques et de matériaux luminescents à base de nanoclusters par impression à jet d'encre

Thèse soutenue à Rennes le 19 Décembre 2017

devant le jury composé de :

Yvan Bonnassieux
Professeur, École Polytechnique Palaiseau / *rapporteur*

Guillaume Wantz
Maître de conférence, Bordeaux INP / *rapporteur*

Dominique Vuillaume
Directeur de recherche CNRS, IEMN Villeneuve d'Ascq / *examinateur*

Maryline Guilloux-Viry
Professeur, Université de Rennes 1/ *examinateur*

Yann Molard
Maître de conférence, Université de Rennes 1 / *directeur de thèse*

Emmanuel Jacques
Maître de conférence, Université de Rennes 1 / *Co-directeur de thèse*

Maxime Harnois
Ingénieur de recherche CNRS, Université de Rennes 1 / *Invité*

Hervé Folliot
Directeur de recherche CNRS, INSA Rennes / *Invité*

Table des matières

TABLE DES MATIERES 0

LISTE DES ABREVIATIONS..... 4

INTRODUCTION GENERALE 6

I) Contexte pour le transistor organique..... 6

II) Approche proposée et plan du manuscrit 8

CHAPITRE 1 : L'ELECTRONIQUE ORGANIQUE : CONCEPTS DE BASE ET ELEMENTS THEORIQUES 14

I) Théorie des semi-conducteurs organiques 14

A) Structure électronique des semi-conducteurs organiques 14

1. Phénomène de conjugaison et structure électronique des matériaux conjugués..... 14
2. Origine des états localisés dans les SCO : pièges électroniques..... 17

B) Différences fondamentales semi-conducteurs organiques/inorganiques 21

1. Forces d'interactions 21
2. Effet de polarisation dans les semi-conducteurs organiques [44] 22

C) Injection de charges dans les semi-conducteurs organiques 24

1. La jonction métal - semi-conducteur..... 24
2. Mécanisme d'injection de charges du métal vers le semi-conducteur 28

D) Transport de charges dans les semi-conducteurs organiques 30

1. Contribution de l'effet polaronique au transport de charges 32
2. Transport par sauts dans les matériaux désordonnés..... 33
3. Transport de charge dans les matériaux polycristallins 36

II) Transistors à effet de champ organique 38

A) Structure et principe de fonctionnement..... 38

B) Les différents régimes en fonction de V_{DS} et V_{GS} 40

C) Caractérisations électriques et extraction des paramètres..... 42

1. Caractérisations électriques 42
2. Paramètres électriques issus de la caractérisation 43

D) Les différentes géométries possibles..... 48

E) Performances des OTFTs 49

1. Influence du semi-conducteur organique 49
2. Importance des interfaces..... 51

F) Stabilité électrique des OTFTs..... 55

1. Mesure des instabilités électriques..... 56
2. Localisation des instabilités et mécanismes associés..... 58

G) Analyse du besoin pour le transistor organique..... 60

III) Procédés d'impression 62
A) Introduction 62
B) Les différentes types d'impression 65
1. Techniques d'impression avec contact 65
2. Techniques d'impression sans contact 67
C) L'impression à jet d'encre : de l'éjection à la formation du film 67
1. Technologie goutte à la demande(DoD) 68
2. Les étapes clés de l'impression à jet d'encre 69
3. Méthodologie du procédé d'impression pour cette étude 77

CHAPITRE 2 : OTFTS FABRIQUES PAR PROCEDE DE PHOTOLITHOGRAPHIE 80

I) Structure du transistor, procédés de fabrication et caractérisations 82
A) Réalisation technologique des transistors 82
1. Structure et design des transistors 82
2. Réalisation de l'électrode de grille 83
3. Diélectrique de grille 84
4. Fonctionnalisation du diélectrique de grille 86
5. Réalisation des contacts source et drain 87
6. Modification de surface des électrodes drain et source 89
7. Dépôt du semi-conducteur organique 95
B) Méthode de caractérisation 95
1. Propriétés de surface 95
2. Mesures électriques des transistors 96

II) Optimisation du transistor 97
A) Interface C_{60} /diélectrique 97
1. Effet de la fonctionnalisation sur la morphologie du C_{60} 98
2. Effet sur les performances et l'uniformité 99
3. Effet sur la stabilité électrique 103
4. Bilan 105
5. Application 105
B) Interface C_{60} / électrodes source et drain 109
1. Fonctionnalisation des électrodes d'or 110
2. Fonctionnalisation des électrodes d'argent 124
C) Semi-conducteur et isolant : effet de l'épaisseur 131
1. Semi-conducteur organique 131
2. Épaisseur du diélectrique 135

III) Conclusion 139

CHAPITRE 3 : TRANSFERT VERS UN TRANSISTOR FABRIQUE PAR IMPRESSION... 142

➢ **Glossaire : 142**

I) Travaux réalisés à l'IETR 143
A) Procédés de fabrication et techniques expérimentales 144

1. Procédés de fabrication 144
2. Méthodes de caractérisation 151
B) Impression de l'isolant : contrôle de la morphologie 152
1. Impression mono-buse 152
2. Impression à jet d'encre multi-buses 158
C) Transfert vers un transistor imprimé 159
1. Impact morphologique de l'électrode de grille et de l'isolant 159
2. Structure optimisée 166
D) Bilan 168

II) Travaux réalisés au ROEL 169
A) Procédé de fabrication et de caractérisation 169
1. Procédés de fabrication 170
2. Équipement de fabrication et de caractérisation 177
B) Optimisation des transistors à base de parylène 177
1. Effet de la molécule thiol employée 178
2. Effet du solvant 181
3. Bilan 183
C) Vers un transistor entièrement fabriqué par des procédés en solution 184
1. Performances électriques 185
2. Stabilité électrique 188
3. Comportement des transistors exposés à l'air 189
4. Bilan 191
D) Application : Fabrication de circuits logiques 192
1. Inverseur pMOS organique : Structure et principe de fonctionnement 192
2. Inverseurs pMOS à charge active saturée et à déplétion : résultats 195
3. Réalisation de portes logiques NAND et NOR 198
4. Bilan 199

CHAPITRE 4: LED HYBRIDES 200

I) Éléments théoriques sur les clusters octaédriques d'éléments de transition . 202
A) Les composés à clusters octaédriques de molybdène 202
1. Clusters octaédriques $M_6L^i_8L^a_6$: généralités, structure électronique et propriétés optiques . 203
2. Les différents type d'émetteurs phosphorescents émettant dans le rouge-NIR 207
B) Incorporation des clusters dans un polymère organique : méthodes existantes 209
1. Approche covalente 210
2. Approche ionique 211

II) Elaboration de couche hybrides luminescentes et réalisation de l'HLED 212
A) Mélange simple SU8-clusters 212
1. Méthodes expérimentales 213
2. Mise en forme et propriétés optiques de la couche mince hybride 214
3. Problèmes de stabilité thermodynamique de l'encre et du film 215
B) Couche hybride copolymère P(MMA-PEGMA)/clusters 216
1. Synthèse et techniques de caractérisations 217
2. Caractérisation du copolymère dopé et non dopé 220
3. Mise en forme du matériau hybride : Impression à jet d'encre 226

C) Application : combinaison d'une LED commerciale et du copolymère dopé avec des clusters 227
1. OLED bleues : problèmes de stabilité électrique et de reproductibilité 227
2. LED bleues commerciales 229
D) Conclusion 231

CONCLUSION GENERALE 234

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 240

RESUME 256

ABSTRACT 257

LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS 258

Liste des abréviations

2-TNATA : 4,4′,4″-Tris[2-naphthyl(phenyl)amino] triphenylamine

AMOLED : Matrices actives à bases d'OLEDs (en anglais : active matrice OLED)

Al : Aluminium

Alq3 : Tris(8-hydroxyquinoléine)aluminium(III)

AQY : Rendement quantique absolu de photoluminescence

BSBF : 2-(9,9-Spirobifluoren-2-yl)-9,9-spirobifluorene

C_{60} : Composé fullerène comportant 60 atomes de carbones

CEA : Le Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives

DSC : Differential Scanning Calorimetry

EIL : Couche injectrice d'électrons (en anglais : Electron Injecting Layer)

EML : Couche émissive (en anglais : Emissive Layer)

HBL : Couche bloqueuse de trous (en anglais : Holes Blocking Layer)

HIL : Couche injectrice de trous (en anglais : Holes Injecting layer)

HLED : Diodes électroluminescentes hybrides (en anglais : hybride light emitting diode)

HOMO : Orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée par un électron (en anglais : highest occupied molecular orbital)

HTL : Couche transporteuse de trous (en anglais : Holes Transporting layer)

Impression R2R : Impression en rouleau (en anglais : Roll to Roll)

IR : Infrarouge

ITO : Oxyde d'indium dopé à l'étain

LC : Longueur de conjugaison = nombre de liaisons π et σ alternées ininterrompu dans un système π conjugué.

LCE : Longueur de conjugaison effective = nombre de liaisons π et σ alternées ininterrompu pour lequel la longueur d'onde maximum d'absorption sature lorsque le nombre d'unités monomère d'un oligomère augmente.

LiF : Fluorure de lithium

LUMO : Orbitale la plus basse en énergie non occupée par un électron (en anglais : lowest unoccupied molecular orbital)

MAS : Magic Angle Spinning

NPB : N,N′-Di(1-naphthyl)-N,N′-diphenyl-(1,1′-biphenyl)-4,4′-diamine

OTFTs : Transistors organiques en couche mince (en anglais : organic thin film transistor)

OLEDs : Diodes électroluminescentes organiques (en anglais : organic light emitting diode)

PECVD : Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma

PEG : poly(oxyéthylène) ou polyéthylène glycol

PEO : Chaine de polyéthylèneoxyde

PME : Petites et moyennes entreprises

PMMA : Poly(méthacrylate de méthyle)

PS : Polystyrène

PVA : Poly(vinyl alcohol)

RFID : Radio-identification (en anglais : Radio Frequency Identification)

Rpm : Rotations par minute

SCO : Semi-conducteurs organique

TSPO1 : Diphenyl-4-triphenylsilylphenyl-phosphine oxide

UV : Ultra-Violet

Introduction générale

I) Contexte pour le transistor organique

L'utilisation des semi-conducteurs inorganiques et plus particulièrement celle du silicium est très répandue dans l'électronique. Les excellentes propriétés de conduction électronique de ces semi-conducteurs liés à leur bonne organisation structurale sont surtout indispensables pour les composants hyperfréquences. Les domaines d'application de ces composants sont très variés allant de la télécommunication (réception satellite, téléphonie…) à l'automobile (radar…) en passant par l'informatique (processeur…). Cependant, les hautes fréquences de fonctionnement sont obtenues au prix de procédés de fabrication à hautes températures et donc coûteux. La volonté des industriels de réduire les coûts de production a été déterminante dans le développement rapide des semi-conducteurs organique (SCO). Du fait de leurs faibles mobilités intrinsèques, les SCO ne sont pas destinés à remplacer le silicium. Cependant, les faibles températures de fabrication ouvrent la voie à de toutes nouvelles applications bas coûts : les dispositifs ont en effet la possibilité d'être fabriqués sur tout type de substrat (flexible ou non) par des procédés en solution. Ainsi, depuis la découverte des polymères organiques conducteurs[1], d'intenses recherches menées en laboratoire et dans l'industrie ont abouti à la fabrication de transistors[2], de diodes électroluminescentes[3] et de cellules solaires[4] à base de semi-conducteurs organiques. La variété d'applications qui en découle rend l'électronique à base de semi-conducteur organique très attractive pour les industries comme pour les laboratoires : en effet des prototypes d'écrans [5], de panneaux solaires souples [6], de mémoires[7], de circuits complémentaires [8,9], d'étiquettes RFID flexibles [10] ou encore de capteurs chimiques et biologiques [11, 12] ont été récemment réalisés. Toutefois, le coût des procédés de fabrication et les faiblesses liées aux matériaux tels que la stabilité électrique, la faible durée de vie liée à la sensibilité à l'air, empêchent le développement à grande échelle de cette nouvelle électronique. A l'exception faite des OLEDs (commercialisées dans la majorité des écrans AMOLED), d'autres technologies émergentes à base de matériaux inorganiques sont d'ores et déjà plus compétitives que la technologie organique et sont donc un frein supplémentaire à la commercialisation de dispositifs à grande échelle. On pourrait citer l'exemple des cellules solaires à base de pérovskites qui atteignent des rendements de l'ordre de 20%. Mais le cas des transistors organiques est encore plus pertinent. Le transistor est probablement l'un des composants les plus importants de l'électronique moderne et son prix de revient est plus

déterminé par le coût du procédé de fabrication que par celui des matériaux utilisés. D'intenses recherches sont actuellement menées pour développer des technologies très basses températures dans l'objectif de réduire ces coûts (100°C < T < 600°C). Par conséquent, le transistor organique est actuellement en « compétition » avec quatre technologies majeures (silicium amorphe, polycristallin et microcristallin, oxydes métalliques) dont celle à bases d'oxydes métalliques, déjà commercialisée dans certains écrans AMOLED (Sharp, LG, Apple). Les transistors intégrés dans les matrices d'adressage d'écran sont actuellement basés sur les technologies du silicium amorphe et du silicium polycristallin qui bénéficient d'années d'expérience d'industrialisation mais requièrent des températures de fabrication de l'ordre de 350°C à 600°C [13]. Dans l'espoir de diminuer ces coûts de production, trois technologies, intensément étudiées en laboratoire, constituent des alternatives attractives en termes de températures de procédé : Celle basée sur le silicium microcristallin (T < 180°C) qui permet la fabrication de transistors de type N et de type P avec des mobilités d'effet de champ variant de 1 à 10 $cm^2/V.s$ [14] et ayant une stabilité électrique supérieure à celle de la technologie silicium amorphe. L'inconvénient majeur de cette technologie réside dans l'utilisation des procédés classiques de la microélectronique (réacteur PECVD, photolithographie, gravure sèche, …) dont les coûts et les contraintes technologiques restent élevés. Celle à base d'oxydes métalliques (T ~ 300-400 °C), ayant des mobilités de 1 à 110 $cm^2/V.s$ [15] et qui a l'avantage d'utiliser les équipements matures de l'industrie du silicium. Finalement, les technologies contenant des semi-conducteurs organiques (T < 100°C) dont les transistors possèdent des mobilités à effet de champ de l'ordre de 1-15 $cm^2/V.s$ [16].

Les transistors organiques possèdent généralement une uniformité et une stabilité électrique moindre que les technologies précédemment citées mais offrent d'autres avantages. Les composés organiques possèdent effectivement une flexibilité de design chimique presque illimitée et leur basse température de fabrication permet d'imaginer leur dépôt sur tous types de surfaces. Cependant, les techniques classiques de fabrication des transistors impliquent une succession de dépôts de films minces nécessitant des procédés sous vide, et des photolithographies incluant des spin coating, expositions UV, développements et gravures (Figure 1). Cette méthode exige aussi plusieurs niveaux de masques et implique un gaspillage important augmentant encore le prix du procédé. En conséquence, la compétitivité de l'électronique organique face aux autres technologies émergentes résiderait dans une réduction drastique des coûts de fabrication. Les procédés d'impression pourraient permettre d'atteindre ce but dans la mesure où ils possèdent un potentiel de forte productivité. Ils exploitent

effectivement une autre singularité des semi-conducteurs organiques: leur capacité à se solubiliser et donc à se déposer par des procédés en solution.

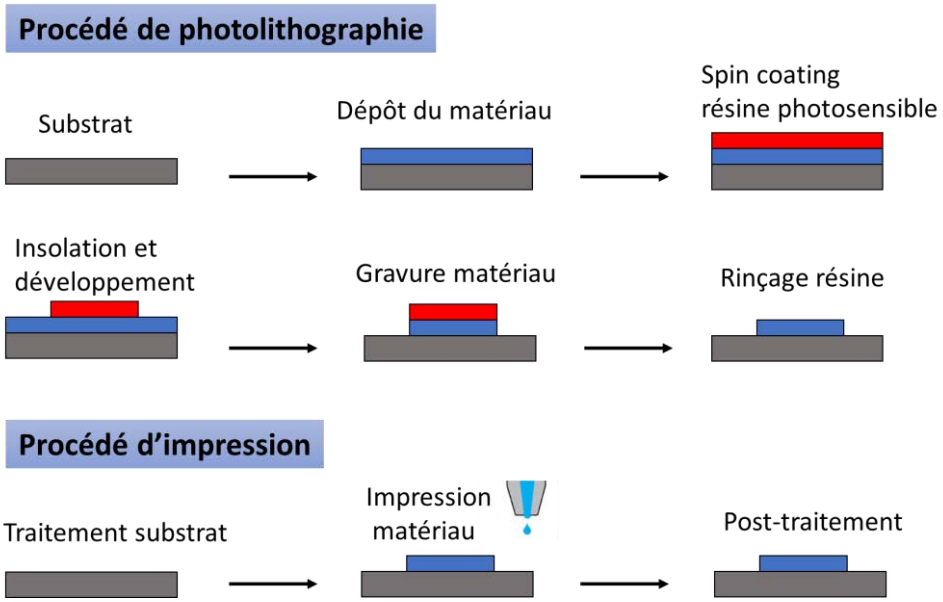


Figure 1 : Comparaison entre les procédés de dépôt d'une couche par photolithographie et par impression.

II) Approche proposée et plan du manuscrit

En introduction, je viens de présenter le contexte de l'électronique organique et plus spécifiquement celui des transistors organiques. 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. Plus particulièrement, nous nous sommes intéressés au transistor de type n, indispensable à la réalisation de circuits performants et économiques.

L'objectif principal de cette thèse a consisté à développer des transistors de type n fabriqués par impression à jet d'encre. La stratégie mise en place pour répondre à cet objectif était la suivante :

1. La fabrication et l'optimisation de transistors organiques par photolithographie tout en intégrant la compatibilité avec l'impression à jet d'encre.
2. Le transfert technologique par étapes intermédiaires vers un transistor entièrement fabriqué par des procédés d'impression.

Dans le chapitre 1, j'exposerai les éléments théoriques liés aux transistors organiques fabriqués par impression à jet d'encre. J'aborderai, tout d'abord, la structure électronique et le transport

de charge dans les semi-conducteurs organiques. En particulier, je présenterai l'origine des défauts électroniques dictant les performances et la stabilité électrique des transistors. La deuxième partie sera dédiée à la physique du transistor à effet de champ et à l'extraction des paramètres électriques. Une attention particulière sera portée sur l'importance des interfaces ainsi que sur l'origine des instabilités électriques dans le transistor à effet de champ organique. Dans une dernière partie, je me focaliserai sur les techniques d'impression et, en particulier, sur le procédé d'impression à jet d'encre. Après une brève introduction sur les diverses techniques d'impression existantes, je présenterai l'impression à jet d'encre, de l'éjection de la goutte jusqu'à la formation du film.

Les chapitres 2 et 3 sont consacrés à la présentation des résultats expérimentaux sur le transistor organique.

Le chapitre 2 expose l'optimisation du transistor à base du semi-conducteur de type n, le C_{60}, en terme de performances et de stabilité électrique. L'optimisation du transistor a plusieurs objectifs :

- D'une part, obtenir une meilleure compréhension des facteurs influençant les performances et la stabilité électrique du transistor.
- D'autre part, développer un transistor de type n performant nécessaire pour : I) la réalisation de circuits complémentaires et pour II) l'intégration du transistor dans des circuits avec des performances optimales.
- Finalement, fournir des informations pour le transfert technologique, en particulier sur les matériaux et les interfaces à utiliser pour le transistor fabriqué par impression à jet d'encre.

Ce chapitre peut se décomposer en trois parties. La première partie est dédiée aux procédés de fabrication ainsi qu'aux techniques expérimentales de caractérisation. Dans la deuxième partie, l'optimisation du transistor est abordée. Il faut noter ici que la structure et les matériaux des transistors ont été fixés au début de la thèse. Ainsi, l'optimisation a essentiellement consistée à faire varier l'épaisseur des couches et à modifier les diverses interfaces. En particulier, une étude approfondie de l'impact de l'interface métal/semi-conducteur sur les caractéristiques électriques du transistor a été réalisée. Pour finir, nous avons démontré l'intégration des transistors optimisés dans des circuits élémentaires tels que des matrices d'adressage ou des oscillateurs en anneaux.

Concernant le **chapitre 3**, il présente les résultats du transfert vers un transistor fabriqué par impression à jet d'encre. Il se divise en deux grandes parties. La première partie concerne les résultats obtenus à l'IETR alors que la deuxième aborde les travaux réalisés au Japon dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire ROEL (Research Center for Organic Electronic), dans lequel j'ai séjourné. En ce qui concerne le travail effectué à l'**IETR**, la stratégie mise en place pour le transfert technologique vers l'impression à jet d'encre était la suivante :

- D'une part, profiter de l'expérience acquise lors de l'optimisation faite au **chapitre 2** pour définir la structure et les matériaux du transistor imprimé.
- D'autre part, réaliser des structures intermédiaires pour étudier l'influence de la morphologie des différentes couches sur les caractéristiques électriques du transistor.

Plus généralement, l'objectif a été de déterminer le facteur (couche, interface) gouvernant les performances des transistors imprimés.

Dans une première partie, le procédé de fabrication et les techniques expérimentales sont décrits. La deuxième partie de ce sous chapitre est consacrée à l'étude extensive de l'impression de l'isolant (SU8). Nous avons en effet étudié l'influence des paramètres d'impression sur la morphologie du film résultant. La troisième et dernière partie présente les résultats liés au transfert vers l'impression à jet d'encre. Nous avons notamment déterminé l'influence de la morphologie de l'électrode de grille et de l'isolant sur les caractéristiques électriques du dispositif. Enfin, le facteur limitant les performances a été mis en évidence. Une structure optimisée présentant des performances équivalentes aux transistors fabriqués par photolithographie sera présentée.

Les travaux effectués au Japon (ROEL) étaient un peu différents dans la mesure où j'ai fabriqué des transistors de type p. Cependant, ils concordent bien avec la logique de transfert vers des techniques d'impression adoptée durant cette thèse. Mon objectif principal durant ce stage a été de replacer l'isolant utilisé au ROEL (parylène) par la résine époxy SU8 afin d'obtenir un procédé de fabrication du transistor entièrement en solution. Les chercheurs du ROEL utilisent effectivement une structure entièrement imprimée à l'exception de leur isolant, qu'ils déposent à l'aide d'un procédé sous vide (CVD). Mon but a donc été de comparer les deux isolants en termes de performances et de stabilité électrique. Cela a été une très bonne opportunité de tester notre isolant (SU8) dans une structure transistor différente et de le comparer avec nos résultats.

En parallèle, j'ai été amené à optimiser les transistors à bases de parylène pour ensuite réaliser des circuits logiques tels que des portes logiques NON (inverseurs), NAND et NOR.

Le **chapitre 4** présente les résultats sur la réalisation de diodes électroluminescentes hybrides (HLED). Une HLED est composée d'une LED/OLED et d'un matériau hybride inorganique/organique qui va jouer le rôle de couche externe de conversion optique. A l'origine, l'objective de cette thèse était de démontrer la faisabilité du pilotage d'une HLED contenant des clusters métalliques phosphorescents dans le rouge synthétisés à l'ISCR, par des transistors fabriqués par impression à jet d'encre (Figure 2).

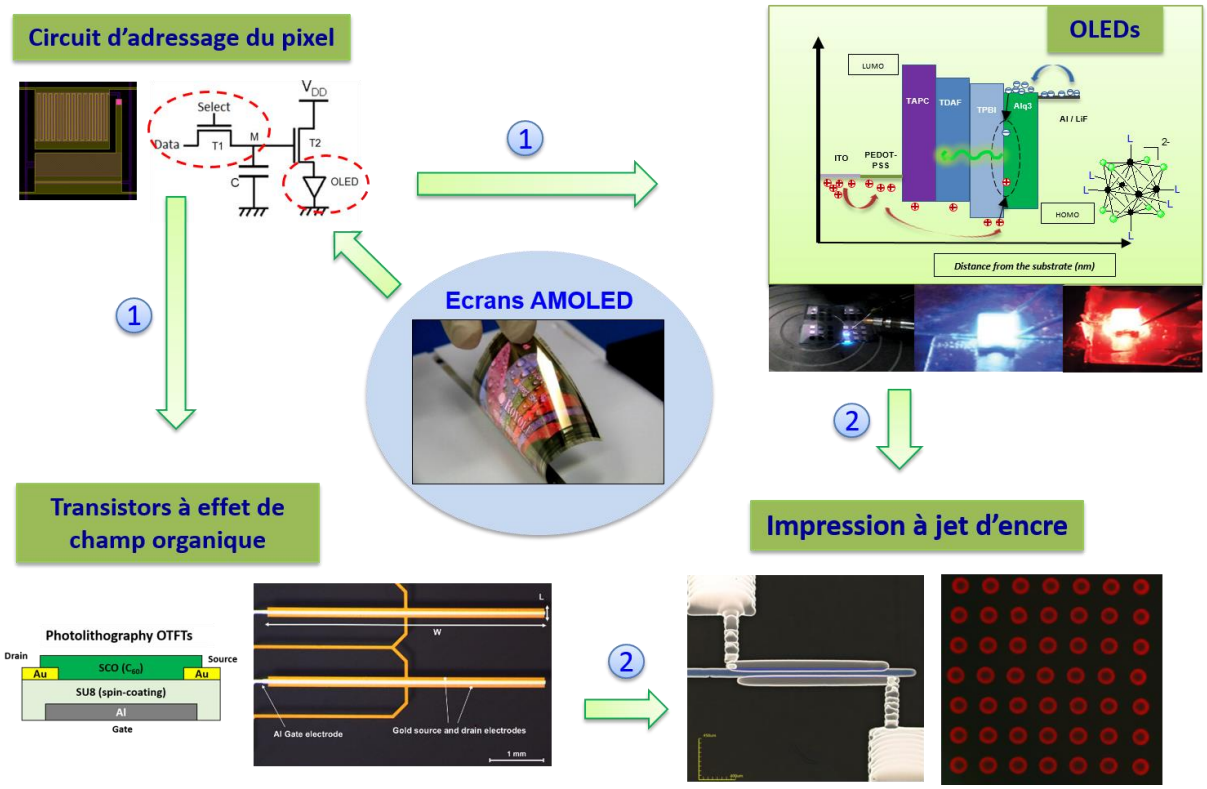


Figure 2 : Schéma représentant les différents aspects de la fabrication d'un écran HLED à matrice active (projet initial) : Développement de l'HLED, du transistor et du circuit d'adressage des pixels par des procédés classiques de dépôt (évaporation, photolithographie) puis transfert technologique vers l'impression à jet d'encre.

Le but était de fabriquer des transistors et des HLED par des techniques classiques de fabrication puis de transférer vers l'impression à jet d'encre. Ainsi, parallèlement au développement des transistors et du circuit d'adressage des pixels (**chapitre 2 et 3**), je me suis attaché à la conception de matériaux hybrides luminescents. Dans une première partie, j'exposerai les éléments théoriques liés aux clusters octaédriques de molybdène utilisés dans cette étude. Je présenterai ensuite les différents types d'émetteurs phosphorescents qui existent dans la littérature et j'expliquerai pourquoi nous avons choisi d'utiliser les clusters de métaux

de transition pour la réalisation de HLED. La deuxième partie sera dédiée à la réalisation et la caractérisation des matériaux hybrides. La première stratégie a tout simplement consisté à mélanger les clusters de métaux de transition avec la résine époxy SU8. Le film a été déposé par spin coating et impression à jet d'encre puis caractérisé par spectroscopie de photoluminescence. Ensuite, une nouvelle voie d'incorporation des clusters dans une matrice organique a été développée pour prévenir la ségrégation de phase observée dans le cas du mélange SU8/clusters. Une caractérisation optique et structurale du matériau hybride constitué des clusters et d'un copolymère a été réalisée. Finalement, le copolymère dopé a été déposé sur une LED commercial et le transfert de couleur a été démontré.

En conclusion générale, je ferai un bilan des résultats obtenus. Nous évoquerons en perspective, les efforts à réaliser pour concevoir un écran HLED à matrice active imprimée intégrant les clusters métalliques octaédriques à base de molybdène.

Chapitre 1 : L'électronique organique : concepts de base et éléments théoriques

I) Théorie des semi-conducteurs organiques

Les semi-conducteurs organiques sont des matériaux essentiellement constitués d'atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote et de souffre. En général, ils peuvent être classés en deux catégories: les petites molécules et les polymères. Le polymère est une macromolécule dont la structure et les motifs (monomères) se répètent régulièrement sur une très grande longueur de chaine. En revanche, les petites molécules possèdent un poids moléculaire fini et ne sont constituées que d'un ou de quelques monomères.

Du fait de leur haut poids moléculaire, les polymères ne peuvent pas être mis en forme par évaporation sous vide. La plupart du temps, ils sont déposés par des procédés en solution tels que l'impression à jet d'encre et le spin coating. Dans le cas des petites molécules, elles ont la possibilité d'être déposées par évaporation sous vide ou en solution.

Le caractère semi-conducteur des composés organiques est dû à la présence d'un système pi conjugué, présentant une alternance de simple et double liaison. Ce phénomène de conjugaison est explicité dans la prochaine section.

A) Structure électronique des semi-conducteurs organiques

1. Phénomène de conjugaison et structure électronique des matériaux conjugués

L'atome de carbone est l'élément de base des semi-conducteurs organiques. Il est donc important d'expliciter sa structure électronique, qui est à l'origine de la formation des systèmes conjugués. Cet élément, situé dans la colonne IVA du tableau périodique, possède une configuration électronique $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ à l'état fondamental. Pour réaliser des liaisons interatomiques, les orbitales s et p vont se mélanger pour former de nouvelles orbitales hybrides sp, sp^2 et sp^3. Dans le cas de l'éthylène (Figure 3, a et b), le carbone triplement lié adopte une configuration sp^2, dans laquelle les orbitales p_x et p_y se combinent à l'orbitale 2s. Le recouvrement axial des orbitales hybrides sp^2 des atomes adjacents donne lieu à la formation

des orbitales moléculaires σ^- et σ^+, dites liaisons σ. Cette liaison covalente très stable forme le squelette de la molécule (≈ 400 kJ/mol) et évite la dénaturation de la molécule lors des procédés d'injection de charges ou de formation d'excitons. Le recouvrement latéral des orbitales p_z des deux carbones voisins forme, quant à lui, des orbitales moléculaires π- et π+, dites liaisons π (≈150-250 kJ/mol). Le doublet d'électrons partagé dans la double liaison (électrons π) est placé dans l'orbitale moléculaire liante car elle est la plus stable. En raison du fort recouvrement axial, l'écart énergétique entre les orbitales σ^- et σ^+ est plus important par rapport à celui des orbitales π- et π+, pour lesquelles le recouvrement latéral est moins efficace. Lorsque les atomes voisins possèdent eux aussi une orbitale non hybridée p_z, comme pour le benzène (Figure 3, c), chaque orbitale p_z se recouvre latéralement avec ses deux voisines et les électrons π correspondants ne peuvent pas être assignés à un atome en particulier. Un système d'orbitales π délocalisées se crée le long de la chaine carbonée, c'est le phénomène de conjugaison.

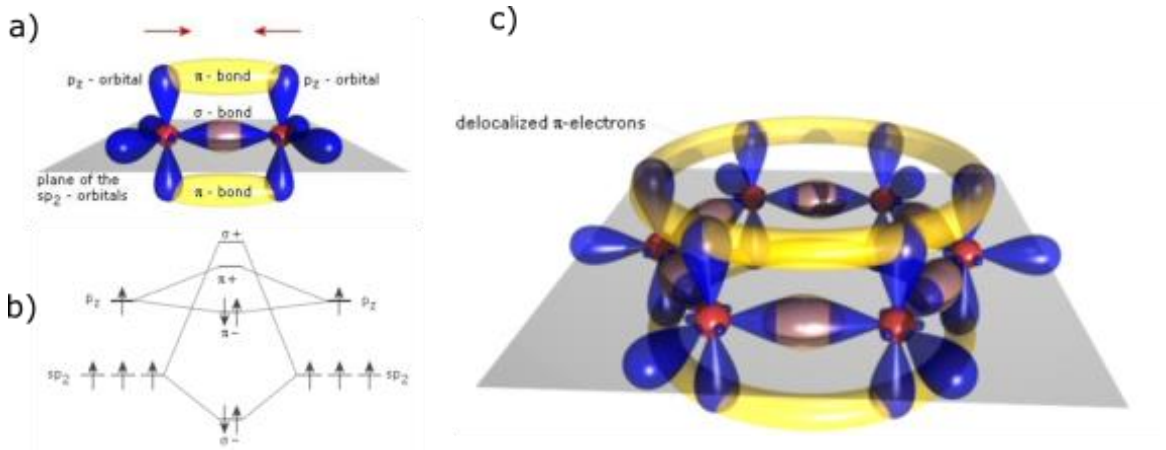


Figure 3 : a) schéma des orbitales et liaisons de l'éthylène ; b) digramme énergétique de la liaison carbone-carbone dans le cas d'une hybridation sp^2 ; c) schéma des orbitales du benzène – adaptés de [17].

Concernant les polymères, oligomères ou petite molécules conjuguées, la conjugaison s'étend sur un nombre plus important d'atomes ou d'unités monomères. Nous pouvons citer l'exemple des hydrocarbures polycycliques aromatiques (Figure 4, a). Lorsque l'on passe du benzène au pentacène, le nombre d'orbitales atomiques impliquées dans la formation des orbitales moléculaires est de plus en plus grand et conduit à une diminution de l'écart énergétique (ΔE) entre le dernier niveau liant occupé (HOMO) et le premier niveau anti-liant inoccupé (LUMO). De manière similaire au problème de la boîte quantique 1D ($\Delta E \propto 1/LC$), une extension de la longueur de conjugaison (LC) implique une diminution de l'écart énergétique entre les niveaux HOMO et LUMO. Cette différence est appelée « gap » du composé organique.

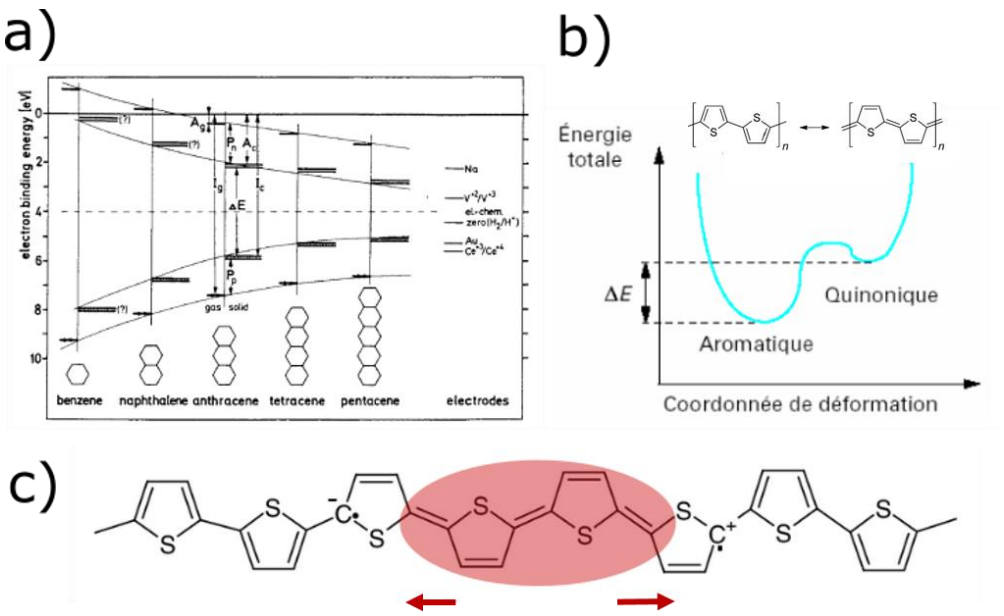


Figure 4 : a) Digramme énergétique de la famille des polyacènes [18] ; b) Surface d'énergie potentiel pour un système conjugué non-dégénéré de polythiophéne ; c) exciton-polaron sur un chaine linéaire de polythiophènes.

Ainsi, dans le cas idéal d'un polymère de conjugaison ininterrompu, le système d'électrons π serait étendu sur toute la structure et le gap devrait tendre vers une valeur nulle. Le polymère présenterait ainsi un caractère métallique et un électron présent sur cette chaine pourrait se déplacer librement dans une « super orbitale » π, assimilable à une bande d'énergie. En réalité, la longueur de conjugaison est finie et sature pour une longueur de conjugaison effective (LCE), qui dépasse rarement les 20 unités monomères. Ce phénomène peut être observé en regardant l'évolution du gap ou de la longueur d'onde maximum d'absorption (λ_{max}) lorsque l'on augmente le nombre d'unité monomère (n) d'un oligomère (saturation de λ_{max} ou du gap lorsque n croît) [19]. La raison la plus souvent avancée pour expliquer l'origine de la LCE est la présence de ruptures de conjugaisons liées aux changements de conformation des molécules/monomères ou à des défauts de structure. Cependant, dans le cas de molécules planes (cycles fusionnés), la saturation de λ_{max} subsiste alors que l'effet de la conformation est négligeable [20]. Une question peut alors se poser : quelle est l'origine fondamentale de ce phénomène ? En réalité, pour un polymère 1D, cela provient du fait que toute excitation est localisée [21]. En effet, une excitation (électron, trou, exciton …) induit la formation de segments polymères quinoïdes, moins stables en énergie que les segments aromatiques (polythiophéne : différences de ΔE ≈ 125 kJ/mol par unité monomère, Figure 4, b et c). Ainsi, à mesure que l'excitation s'étend, la partie intermédiaire constituée de formes quinoïdes grandie, et le système perd de plus en plus d'énergie (i.e déstabilisation, LUMO augmente/HOMO diminue, et le gap diminue). En conséquence, le système conjugué va avoir tendance à confiner une telle excitation. L'état

excité est donc localisé et c'est la raison principale pour laquelle si l'on regarde le spectre d'absorption, la longueur d'onde maximum d'absorption (ou le gap) sature lorsque n augmente. Ainsi, les gaps des SCO se situent généralement entre 1,5 et 3 eV [22] et peuvent parfois descendre jusqu'à 1.1 eV [23].

2. Origine des états localisés dans les SCO : pièges électroniques

Dans cette section, nous allons examiner l'origine des pièges électroniques dans les semi-conducteurs organiques et plus particulièrement lorsqu'ils sont utilisés dans une structure transistor. Connaître l'origine des pièges électroniques semble être important dans la mesure où ils vont dicter le fonctionnement du transistor. En effet, les pièges présents dans le semi-conducteur et aux interfaces engendrent des instabilités électriques et diminuent les performances du transistor en limitant l'injection et le transport de charge. De plus, il est très difficile d'appréhender le comportement électrique de ces pièges qui peuvent également provoquer une dispersion des paramètres électriques d'un transistor à l'autre. Ainsi, connaissant l'origine des pièges, il sera possible de mettre en place des stratégies pour améliorer les caractéristiques électriques du transistor.

Un piège électronique peut être défini comme un état localisé situé dans le gap du composé organique qui va conduire au piégeage d'une charge électrique. Les pièges électroniques présents dans le semi-conducteur sont d'une grande variété. Nous pouvons, en première approche, les discriminer en fonction de leur caractère intrinsèque ou extrinsèque. Dans la première catégorie, les défauts de structure peuvent provoquer la création de sites de piégeage de charges. Plus généralement, les pièges intrinsèques induisent du désordre, conduisant à la localisation des états étendus. Les impuretés chimiques sont quant à elles considérées comme la source principale de pièges extrinsèques. En outre, il est aussi possible de les caractériser en termes d'énergie: les pièges sont considérés comme superficiels si l'agitation thermique est suffisante au dépiégeage du porteur. Dans le cas contraire, on parlera de pièges profonds. Enfin, les pièges peuvent être distingués par rapport à leur localisation, c'est-à-dire s'ils se trouvent à l'interface ou dans le volume.

Les pièges peuvent donc résulter de la présence de défauts structuraux, de désordre énergétique et géométrique ou encore d'impuretés chimiques dans le semi-conducteur. Mis à part le semi-conducteur, les pièges électroniques présents dans le transistor peuvent être dus à l'isolant de grille. En effet le canal se forme dans les premières couches moléculaires à l'interface semi-conducteur/diélectrique [24, 25]. Ainsi les groupements chimiques en surface du diélectrique vont

participer au phénomène de piégeage des porteurs de charges. L'effet du diélectrique sera discuté dans la section II) C) 2. b), dédiée aux transistors.

a) Défauts structuraux

Dans les semi-conducteurs organiques, les pièges sont généralement situés dans les régions présentant des irrégularités dans la structure. Ces irrégularités peuvent avoir différentes origines : une liaison pendante, une molécule supplémentaire (interstitielle) ou en défaut (lacune), un désalignement de molécules, une dislocation ou encore un joint de grain. Ces défauts de structure modifient les niveaux énergétiques des molécules environnantes et conduisent souvent à des états situés dans le gap, c'est-à-dire à des états pièges. Dans le cas de monocristaux de naphtalène ou d'anthracène [26], la densité typique de pièges est de l'ordre de 10^{14}-10^{15} /cm^3 . Cependant la source principale de défauts est souvent attribuée aux défauts étendus (dislocation,..) dont la densité peut atteindre 10^{19}/cm^3. Les monocristaux ultras purs peuvent quant à eux atteindrent des densités de pièges très faibles comme pour le pentacène dont la densité de défauts est de l'ordre 10^{11} /cm^3 [27].

Les films minces, souvent polycristallins, vont, de leur côté, montrer une densité de défauts plus importante que les monocristaux organiques. En général, la majorité des défauts se situent au niveau des joints de grains. Au cours de ma thèse, le semi-conducteur utilisé (fullerène C_{60}) pour la réalisation de transistor était déposé par évaporation thermique. Il est donc pertinent, dans cette partie, de nous intéresser aux films minces déposés par évaporation thermique et à l'influence des conditions de dépôt sur la morphologie de la couche. La morphologie du film évaporé va essentiellement dépendre de la cinétique de croissance du film et des propriétés de surface du substrat. Concernant la cinétique de croissance, deux paramètres vont influencer la structure du film : la température du substrat et la vitesse de dépôt. Dans le cas d'une nucléation homogène, l'augmentation de la température du substrat et la diminution du taux d'évaporation, vont tous les deux, mener à une taille de grain plus importante et donc à une réduction de la densité de pièges [28]. Les résultats obtenus pour le fullerène C_{60} vont dans le même sens [29]. Ainsi, dans le cadre de notre étude, une faible vitesse de dépôt associée à une température de substrat importante sera recommandée.

D'autre part, la qualité cristalline du film déposé par évaporation est fortement influencée par les propriétés de surface du substrat. La structure du film mince va essentiellement dépendre de l'énergie de surface et de la rugosité du substrat. En ce qui concerne la rugosité, une augmentation de celle-ci peut mener à une densité de nucléation plus importante comme dans

le cas du pentacène, ou une diminution de la taille des grains a été observée [30]. Quant à l'énergie de surface, le dépôt d'un semi-conducteur organique sur une surface de haute énergie mène généralement à des films désorganisés alors qu'une surface de faible énergie conduit à des tailles de grains plus importantes. Comme rapporté pour d'autres semi-conducteurs [31, 32], le dépôt d'une couche de fullerène sur une surface d'or donne lieu à une faible organisation structurale du film[33]. Afin d'obtenir une meilleure morphologie, une solution consiste à diminuer l'énergie de surface en modifiant la surface du métal à l'aide de couches auto-assemblées [34, 35]. Une mauvaise organisation du fullerène est aussi rapportée sur des substrats inorganiques tel que le SiO_2 [36] ou le quartz [37] . En revanche, le fullerène cristallise mieux sur des surfaces organiques d'énergies plus faibles comme le pentacène [38], le p-sexiphenyle [39] ou le diindenoperylène [40].

Les défauts de structure sont souvent thermodynamiquement instables et il est donc possible de les traiter par recuit thermique. Pour des films de pentacène, l'effet du recuit a été largement étudié [26]. Il a été démontré qu'un recuit à température modérée (50°C) aboutit à une amélioration de la cristallinité du film et donc à une réduction de la densité de défauts. En ce qui concerne le fullerène, une réorganisation structurale post-croissance a été observée à température ambiante [29]. Dans le cas de couches relativement minces (1 à 20 nm), le recuit thermique peut induire un phénomène de démouillage menant à des zones du substrat non recouvertes [41].

b) Impuretés chimiques

Lors de la synthèse organique des matériaux conjugués, la présence d'impuretés liées aux solvants et aux catalyseurs est inévitable. Pour les polymères, une concentration résiduelle en impureté inférieure à 1% reste un challenge. Quant aux petites molécules, elles bénéficient de meilleures techniques de purification leur permettant d'atteindre des concentrations en impureté aux alentours de 1 ppm (0,0001%). Dans ces matériaux, le type d'impureté et leurs effets sur les propriétés de conduction sont très différents comparés aux semi-conducteurs inorganiques. Les impuretés de substitution introduites lors du dopage des matériaux inorganiques induisent des variations de conductivité de plusieurs ordres de grandeur. Dans le cas des semi-conducteurs organiques, les liaisons entre les impuretés et le matériau hôte ne sont pas covalentes et ne mettent donc pas en jeu un partage d'électrons. En conséquence, les impuretés ne sont pas nécessairement électriquement actives et constituent généralement des pièges ou des centres de recombinaison. Dans le cas où les niveaux HOMO/LUMO des impuretés se situent dans le gap du matériau, ils forment directement des états pièges. Dans le cas contraire,

la différence de taille des molécules peut conduire, pour des cristaux moléculaires, à une déformation du réseau menant à la formation d'états localisés.

c) Le désordre

Il existe deux types de désordre : le désordre statique et le désordre dynamique. Le désordre statique apparaît surtout dans les semi-conducteurs amorphes et polycristallins. Il peut résulter de défauts structuraux, d'impuretés chimiques, de joints de grains, de polymorphisme cristallin, d'une flexibilité de conformation et d'effet électrostatique. Une conséquence directe du désordre est une localisation des états électroniques étendus [42]. Lorsque le désordre est faible, les états localisés se trouvent en queue de bande. Une augmentation du désordre va se traduire par une localisation plus importante des états étendus jusqu'à la localisation complète des états pour des matériaux très désorganisés.

Le désordre statique possède une contribution énergétique et spatiale. Le désordre énergétique reflète la fluctuation des niveaux d'énergie dans le matériau. Dans le cas des matériaux conjugués organiques, il peut tout d'abord provenir de la liberté de conformation qui provoque une distribution des angles de torsion dans la molécule ou dans le polymère. Les rotations engendrent un défaut de planarité du système conjugué entrainant une rupture de conjugaison par un mauvais recouvrement des orbitales π. Ici, le désordre énergétique est lié à la formation de segments de molécules ou polyméries de niveaux HOMO-LUMO différents. Le désordre énergétique peut aussi être induit par des effets électrostatiques ou de polarisation des molécules environnantes. Cet effet varie en fonction de l'empilement local des molécules et va être exacerbé lorsque celles-ci possèdent un moment dipolaire. En « théorie », ce désordre est simulé par une forme gaussienne de la densité d'états disponibles (DOS).

Le désordre géométrique provient quant à lui de la distribution relative des séparations entre molécules voisines impliquées dans le transfert de charge. Ce désordre de position est donc caractérisé par une fluctuation de l'intégrale de transfert, qui est liée au recouvrement des orbitales π entre molécules ou segment de polymère conjugué.

Pour sa part, le désordre dynamique vient du couplage entre les électrons et les vibrations intra/intermoléculaires (phonons). Lorsqu'une charge se trouve sur une molécule, les interactions électron-vibration modulent les niveaux d'énergie et l'intégrale de transfert. Ainsi, de manière équivalente au cas du désordre statique, le désordre dynamique possède une contribution énergétique (local) et géométrique (non local). Ce type de désordre est

particulièrement utile pour décrire le transport de charges dans les cristaux organiques (absence de désordre statique).

B) Différences fondamentales semi-conducteurs organiques/inorganiques

1. *Forces d'interactions*

Une des principales différences entre les semi-conducteurs inorganiques et organiques réside dans la structure atomique des matériaux. Dans un cristal inorganique, les atomes constituent un réseau géométrique régulier dont le motif élémentaire se répète de façon périodique à grande échelle. Ainsi, les atomes sont liés par des liaisons covalentes fortes (318 kJ/mol pour le silicium) permettant la délocalisation des électrons sur l'ensemble du cristal. Les cristaux ou films minces de semi-conducteurs organiques sont, quant à eux, composés d'un assemblage de molécules, elles-mêmes constituées d'atomes. Alors que les liaisons intramoléculaires sont fortes, les liaisons intermoléculaires sont de type de Van der Waals et présentent des énergies inférieures à 40 kJ/mol.

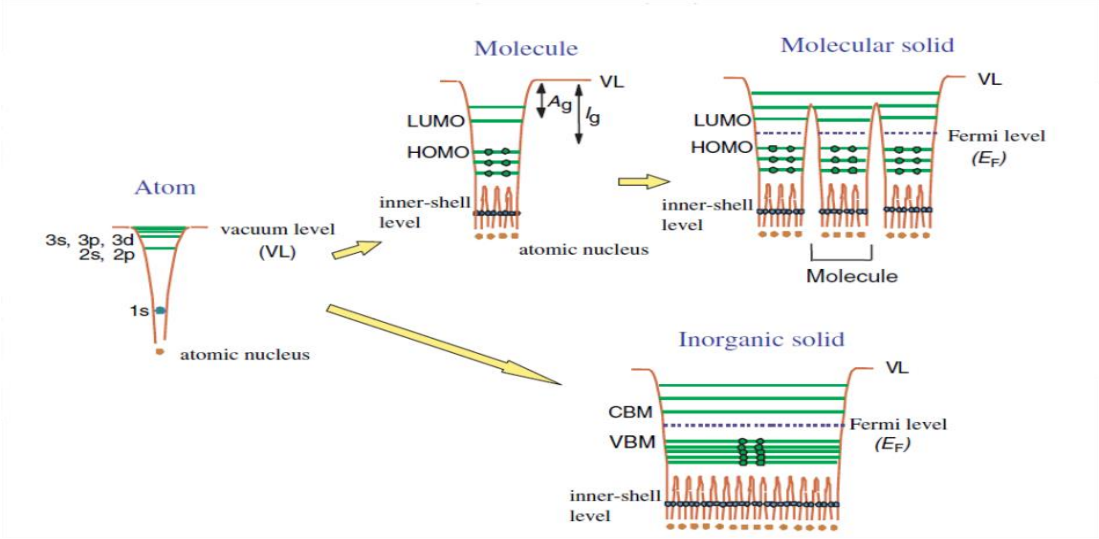


Figure 5 : Diagramme d'énergie d'un atome, d'un cristal inorganique, d'une molécule, d'un solide moléculaire – Extrait de [43].

Cette différence de forces d'interactions à une implication au niveau de la largeur des bandes d'énergie qui correspond à la densité d'états électroniques disponibles (DOS). La Figure 5 résume l'origine de la formation des bandes électroniques dans les cristaux inorganiques et organiques. Pour le cristal inorganique, le fort couplage entre atomes conduit à des largeurs W de bandes de valence (BV) et de conduction (BC) comprises entre 5 et 10 eV. Dans l'hypothèse

d'une absence de désordre, les états sont délocalisés sur l'ensemble du cristal. Dans le cas des cristaux organiques, les faibles couplages des orbitales des molécules adjacentes se traduit par des largeurs de HOMO et LUMO étroites allant de 0,1 à 0,5 eV. La largeur des bandes va donc dépendre de l'efficacité du recouvrement orbitalaire qui est lui-même tributaire de la distance intermoléculaire. La différence de force d'interaction va avoir une autre conséquence : le phénomène de polarisation qui va être détaillé dans le paragraphe suivant.

2. Effet de polarisation dans les semi-conducteurs organiques [44]

L'ajout d'une charge dans un solide va entrainer une polarisation de l'environnement. Cette polarisation peut s'étendre à diverses échelles dans le matériau. On peut essentiellement distinguer trois types de polarisation:

- La polarisation électronique correspond à la déformation du nuage électronique avec la création d'un dipôle électrique. Pour les semi-conducteurs organiques, le champ électrique créé par la charge induit un déplacement des électrons pi voisins.
- La polarisation moléculaire découle de la polarisation électronique et est associée aux déplacements des noyaux atomiques de la molécule (vibrations de la molécule).
- La polarisation du réseau correspondant au réarrangement géométrique des molécules environnantes. Cette dernière polarisation ne se produit pratiquement jamais dans les solides organiques et sera négligée dans la suite de ce paragraphe.

Une question peut alors se poser : dans quelles conditions ces polarisations apparaissent-elles ? En fait, cela va dépendre des valeurs respectives de la vitesse des charges et de la polarisation. Il est donc nécessaire de définir les temps et énergies caractéristiques de ces phénomènes qui sont reliés par la relation d'Heisenberg. On peut tout d'abord introduire le temps de résidence τ_r de la charge sur une molécule:

$$\tau_r = \frac{\hbar}{J} = \frac{\hbar}{W} \quad (1)$$

avec $\hbar$ la constante de Plank réduite, J l'intégrale de transfert qui traduit le recouvrement orbitalaire entres molécules. Cette intégrale mesure donc la force de la liaison et peut être reliée à la largeur de bande d'énergie W. Une valeur importante de J va favoriser un transport efficace entre molécules. Avec les largeurs de bandes définies dans le paraphe précédent, on obtient des temps de résidence de l'ordre de 10^{-14} secondes pour les semi-conducteurs organiques et 10^{-16} secondes pour les semi-conducteurs inorganiques.

Il faut ensuite définir les temps de polarisation électronique (τ_e) et moléculaire (τ_m) qui sont respectivement le temps nécessaire à la déformation du nuage électronique, et le temps nécessaire pour que la molécule change de configuration géométrique. Ainsi :

$$\tau_e = \frac{\hbar}{\Delta E_{ex}} \qquad (2)$$

$$\tau_m = \frac{\hbar}{\Delta E_{vib}} = \frac{2\pi}{\omega_o} \qquad (3)$$

avec ΔE_{ex} l'énergie d'excitation égale à la transition HOMO/LUMO (BV/BC) et ΔE_{vib} l'énergie vibrationnelle associée à la fréquence propre de vibration des molécules. Ainsi, pour des gaps de semi-conducteur allant de 1 à 2 eV, on obtient des temps de polarisation électronique de l'ordre de 10^{-15} secondes. D'autre part, des énergies de vibrations caractéristiques aux alentours de 0,1 - 0,2 eV donnent des temps de polarisation moléculaires de l'ordre de 10^{-14} secondes.

En comparant les temps caractéristiques, $\tau_r < \tau_e$, τ_m dans les semi-conducteurs inorganiques pendant que $\tau_e < \tau_r \approx \tau_m$ pour les matériaux organiques conjugués. Ainsi pour les matériaux inorganiques, la charge se déplace trop rapidement pour que les atomes voisins se polarisent. Pour les matériaux organiques conjugués, le temps de réaction du nuage de polarisation est bien inférieur au temps nécessaire pour transférer la charge. La charge, écrantée par les nuages électroniques polarisés, voit donc son potentiel diminuer, ce qui induit une stabilisation énergétique et une faible localisation de l'état électronique [45]. La charge couplée à la déformation du nuage électronique est appelée polaron coulombien.

La situation pour la polarisation moléculaire dépend du semi-conducteur. Si on fait l'hypothèse que le changement de conformation de la molécule (vibration) est plus rapide que le transfert de charge, la déformation moléculaire aura lieu. Le changement de distribution électronique (polarisation électronique), dû à la présence de la charge, conduit effectivement à un réajustement de la longueur de liaison, accompagné d'une relaxation de la molécule. Cette relaxation structurale peut être référée au couplage électrons-phonons (phonons = états vibrationnels quantifiés). Cela veut simplement dire qu'il y a une dépendance entre la distribution électronique et la distance entre les atomes. Comme les électrons constituent la liaison, une modification de leur distribution spatiale va entrainer le réarrangement des atomes. Ce phénomène de relaxation mène à une diminution d'énergie de la molécule et donc à un auto-piégeage de la charge dans un état localisé. Le polaron moléculaire est donc une charge accompagnée de la déformation géométrique qu'elle induit dans son entourage.

Enfin, il a été montré que la polarisation électronique et moléculaire conduisent toutes les deux à une diminution de l'intégrale de transfert [46].

C) Injection de charges dans les semi-conducteurs organiques

Les semi-conducteurs organiques, actuellement utilisés dans les transistors, sont considérés comme intrinsèques avec une densité de porteurs intrinsèques la plupart du temps inférieure à $10^{14}/cm^3$ [44]. Dans ce cas, l'injection aux électrodes est le mécanisme majoritaire pour générer les porteurs de charge. Dans les transistors organiques, le courant du drain peut être limité par l'injection aux électrodes ou par le transport dans le canal. Une mauvaise injection à l'interface métal/semi-conducteur organique (M-SCO) peut ainsi être le facteur principal limitant les performances du transistor. L'efficacité de l'injection va essentiellement dépendre de la qualité du contact M-SCO et donc de la barrière énergétique qui en résulte. Comprendre les facteurs qui contrôlent cette barrière sera donc essentiel pour interpréter les résultats obtenus dans le chapitre 3) et 4). La barrière de potentiel vue par les charges dans le métal va être dictée par les niveaux d'énergies du métal et du semi-conducteur mais surtout par la formation de dipôles à l'interface M-SCO.

La première partie de ce paragraphe sera destinée à la jonction métal/semi-conducteur classique (minéral). L'influence des dipôles sur l'alignement des niveaux d'énergie sera discutée et particulièrement pour le cas de la jonction M-SCO. La deuxième partie sera consacrée aux modèles classiques d'injections que l'on peut trouver dans la littérature.

1. *La* jonction métal - semi-conducteur

a) Modèle de Schottky

Nous allons nous intéresser au modèle de Schottky et Mott [47] qui, historiquement, a été le premier modèle à décrire l'alignement des bandes d'énergie entre un métal et un semi-conducteur minéral. Il convient tout d'abord de préciser les niveaux d'énergie qui vont déterminer la barrière d'énergie et l'alignement des bandes à l'interface (Figure 6, a). Concernant le métal, il est caractérisé par son travail de sortie W_m. Il correspond à l'énergie minimale qu'il faut fournir pour extraire un électron du métal et « l'envoyer » à l'infini au repos. W_m est tout simplement égal à la distance énergétique entre le niveau de fermi du métal E_{Fm} et le niveau du vide. Pour le semi-conducteur, le niveau de fermi E_{Fs} est dépendant du dopage, et on préfère donc le caractériser par son affinité électronique AE et son potentiel d'ionisation PI.

Le PI est l'énergie minimale requise pour extraire un électron de la bande de valence alors que l'AE correspond à l'énergie acquise par un électron capturé par la bande de conduction. Le travail de sortie du SC (W_S) correspond aussi à la différence entre le niveau de fermi du SC et le niveau du vide (VL).

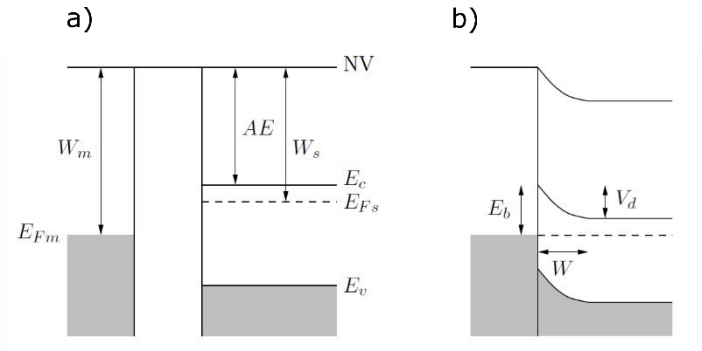


Figure 6 : diagramme énergétique d'une jonction métal – semi-conducteur de type n dans la cas ou W_m>W_S : a) avant contact ; b) après contact.

Lorsque le métal et le semi-conducteur sont mis en contact, un échange de porteurs à travers l'interface M-SC permet d'atteindre l'équilibre thermodynamique, conduisant à l'alignement des niveaux de fermi E_{Fm} et E_{Fs}. Les électrons diffusent du matériau ayant le niveau de Fermi le plus élevé vers le matériau possédant le niveau de Fermi le plus bas.

Le processus d'alignement des bandes illustré sur la Figure 6 b) est pour un semi-conducteur de type n avec W_m>W_S. Dans ce cas, le transfert d'électrons s'effectue du semi-conducteur vers le métal et on observe la création d'une zone de de déplétion avec une chute de potentiel à l'interface. La barrière d'énergie pour les électrons (E_{bn}) est appelée barrière de Schottky et est égale à la différence entre le travail de sortie du métal et l'affinité électronique du semi-conducteur : $E_{bn} = W_m - AE$. On parle alors d'un contact Schottky.

Dans le cas ou W_m<W_S, le transfert d'électron s'effectue du métal vers semi-conducteur avec la formation d'une couche d'accumulation très peu étalée dans le semi-conducteur. Ainsi, il n'y a pas de barrière énergétique pour l'injection des électrons dans le semi-conducteur et on parle d'un contact ohmique.

On peut noter qu'un raisonnement similaire peut être appliqué aux semi-conducteurs de type p. La barrière énergétique pour les trous est alors E_{bp}= PI - W_m.

b) Modèle du niveau de neutralité de charge

Cependant, le modèle idéal de Schottky n'est pas observé pour toutes les interfaces métal semi-conducteur. Les premières déviations de ce modèle ont été rapportées par Bardeen [48] pour des semi-conducteurs inorganiques. Il s'est avéré que pour certains semi-conducteurs, la barrière

d'énergie était quasiment indépendante du métal employé. Pour expliquer cet écart à la règle de Schottky, il a proposé un modèle prenant en compte les états d'interface localisés dans le gap du semi-conducteur. Lorsque la densité de ces états pièges est suffisamment importante (évaluée à $10^{13}/cm^2$), l'alignement des niveaux d'énergie à l'interface ne dépend plus des travaux de sortie du métal et du semi-conducteur, mais d'un niveau de neutralité de charge E_o complétement dépendant de la surface du semi-conducteur ($W_0 = VL-E_0$). La barrière d'énergie devient indépendante du travail de sortie du métal et est conditionnée par la population initiale des états d'interface (reliée à E_o). L'échange d'électrons réalisé entre le métal et les états d'interface conduit à la formation d'un dipôle d'interface et à l'alignement de E_{Fm} et E_o. On dit que le niveau de fermi du métal est ancré à la position E_o.

Pour rendre compte de la contribution respective de la différence des travaux de sortie et des états d'interface dans l'alignement des niveaux d'énergie, Cowley et Sze [49] introduisent un paramètre S qui reflète l'habilité du semi-conducteur à écranter la différence de potentiel électrostatique à l'interface. Les hauteurs de barrière à l'interface M-SC(n) et M-SC(p) sont décrites par les formules suivantes :

$$E_{bn} = S(W_m - AE) + (1 - S)(E_g - W_o) \quad (4)$$

$$E_{bp} = S(PI - W_m) + (1 - S)W_o \quad (5)$$

Avec E_g le gap du semi-conducteur et $S = \varepsilon_i/(\varepsilon_i + e^2\delta_i D_i)$. Ce paramètre est fonction de la densité des états d'interface D_i, de l'épaisseur δ_i et de la constante diélectrique ε_i de la couche interfaciale sur laquelle sont distribués les états. Le niveau de neutralité de charge E_o est le niveau de remplissage des états d'interface nécessaire à la neutralité de charge en surface du semi-conducteur. Si la densité d'états est faible, ou que la charge d'interface est écrantée par le milieu (ε_i grand), S tend vers 1 et on retrouve les expressions de barrière d'énergie correspondant au cas limite de Schottky. Si par contre, la densité d'interface est importante, S tend vers 0 et on se situe dans le cas limite de Bardeen. La présence d'un dipôle à l'interface induit une chute de potentiel et provoque un glissement des niveaux du semi-conducteur. Les énergies de barrière qui en résulte sont les suivantes :

$$E_{bp} = E_g - W_o \quad (6) \qquad \text{et} \qquad E_{bn} = W_o \quad (7)$$

L'origine des états pièges à l'interface métal/semi-conducteurs inorganiques est diverse et variée [50], incluant les défauts de structure, des états induits par le métal (MIGS) ou encore des états induits par le désordre. Enfin, il est important de remarquer que le phénomène d'ancrage du niveau de fermi du métal associé à la formation d'un dipôle n'est pas uniquement dû à la

présence d'états d'interface. Il peut aussi être induit, par exemple, par la formation de liaisons chimiques [50].

c) Cas des semi-conducteurs organiques

L'interface métal/semi-conducteur organique peut aussi être soumise à la formation de dipôle d'interface (Figure 7, a). Les origines de la présence d'un dipôle à l'interface sont présentées en Figure 7 b). On peut citer en particulier [51]:

- le réarrangement en surface, provoqué par la compression de la queue de distribution électronique en surface du métal par le semi-conducteur (effet « push back » en anglais).
- Un transfert de charge entre le métal et le semi-conducteur.
- La formation de liaisons covalentes entre le métal et le semi-conducteur.
- Des états d'interface de même origine que pour les semi-conducteurs inorganiques.
- La présence de dipôles permanents dans le semi-conducteur.

Les conditions de préparation des interfaces sont d'une importance capitale dans l'alignement des niveaux d'énergie [52, 53]. Elles vont en effet déterminer le type et la force des interactions présentes à l'interface. En général, de fortes interactions entre le semi-conducteur organique et le métal vont mener à l'encrage du niveau de fermi et à la formation de dipôle. Dans le cas contraire, on se s'approche plus du cas limite de Schottky.

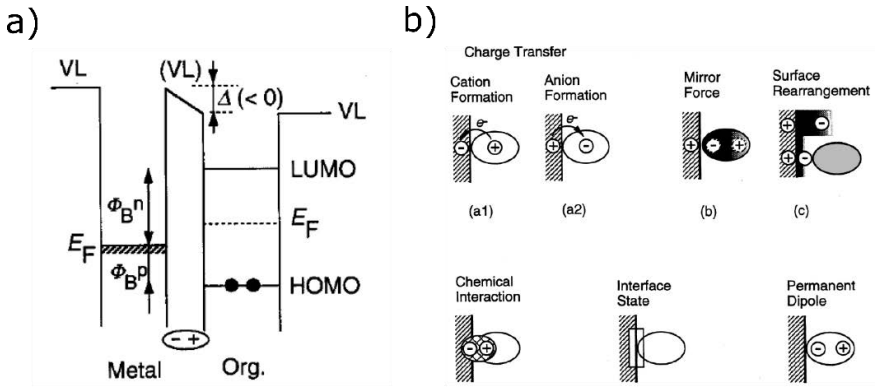


Figure 7 : a) Diagramme énergétique de l'interface métal/semi-conducteur organique avec présence d'un dipôle d'interface ; b) origines possibles pour la création d'un dipôle à l'interface métal/semi-conducteur organique – extraits de [51].

Plusieurs facteurs rentrent en jeu : la séquence de dépôt métal/SCO et l'état de surface du métal dépendant entre autres de l'environnement lors du dépôt.

L'ordre de dépôt M-SCO influence effectivement la morphologie de l'interface. Lorsque le métal est évaporé sur un semi-conducteur organique, les atomes possèdent une énergie

cinétique suffisante pour diffuser à l'intérieur de la couche organique et former des complexes organométalliques. On peut observer l'apparition de dipôles interfacials et l'alignement des niveaux d'énergie ne respecte pas la règle de Schottky. Dans le cas où le SCO est déposé sur le métal (température relativement faible), l'interface est plus abrupte. Des réactions chimiques peuvent aussi se produire mais leur extension spatiale reste confinée à la couche interfaciale. Le type d'interaction M-SCO, et donc l'alignement énergétique est déterminé par l'état de surface du métal lors du dépôt. Trois cas peut être distingués : I) les surfaces métalliques réactives, II) les surfaces non-réactives mais pures au niveau atomique et III) les surfaces contaminées.

Les cas I) et II) sont obtenus pour un dépôt successif sous vide des deux matériaux (sans casser le vide). Cela conduit généralement à une forte interaction du SCO-M avec l'apparition de liaisons covalentes et d'un transfert de charges à l'interface. L'alignement des niveaux énergétiques dévie alors du cas limite de Schottky.

La contamination d'une surface métallique est quant à elle induite par une exposition du métal à l'air ou à des solvants. Nous pouvons citer l'exemple d'un semi-conducteur déposé à l'air par un procédé en solution. Dans ce cas, la surface du métal a, en effet, tendance à absorber des contaminants (H_2O, CO, composés hydrocarbonés…) pour réduire son énergie de surface. Cette contamination conduit à un écrantage des interactions entre le métal et le semi-conducteur. Cependant, des transferts de charges restent possibles par effet tunnel. Comparé aux surfaces métalliques propres, l'alignement pour ce type d'interface se rapproche plus de la règle de Schottky.

2. *Mécanisme d'injection de charges du métal vers le semi-conducteur*

Sous l'application d'un champ électrique, l'injection de charges à l'interface métal/semi-conducteur présentant une barrière énergétique peut être de diverses natures.

a) Modèles classiques d'injection

Historiquement, les premiers modèles d'injection ont été développés pour les semi-conducteurs inorganiques. On retrouve notamment le modèle thermoïonique de Richardson-Schottky et le modèle de courant tunnel dit de Fowler-Nordheim. Ces modèles ont été établis pour un alignement énergétique suivant la loi de Schottky.

Le modèle de Richardson-Schottky domine pour les hautes températures et les faibles champs électriques. Ce processus, présenté en Figure 8 a), décrit l'injection d'électrons due à l'agitation thermique lorsque la barrière énergétique est diminuée par l'effet Schottky. Cet effet correspond à un abaissement de la barrière par l'effet de la force image en présence d'un champ électrique. En effet, un électron quittant le métal induit une densité de charge positive à la surface de celui-ci. L'interaction électrostatique entre l'électron et cette charge image provoque alors une force de rétention. Lorsque cette force image est couplée à un champ électrique, on observe un abaissement de la barrière énergétique E_b d'une valeur E_ϕ : c'est l'effet Schottky. Ainsi, quand l'énergie thermique est suffisante pour dépasser la barrière résultante E_b- E_ϕ, la densité de courant d'injection obéît à la loi suivante [54] :

$$J_{RS} = AT^2 exp\left(-\frac{E_b - E_\phi}{k\,T}\right)\left(exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1\right) \quad (8) \qquad avec \qquad E_\phi = \sqrt{\frac{q^3 F}{4\pi\varepsilon}} \quad (9)$$

Avec T la température, A la constante de Richardson modifiée, F le champ électrique, q la charge électrique, k la constante de Boltzmann, ε la constante diélectrique du semi-conducteur, E_b la barrière de Schottky et E_ϕ l'abaissement de la barrière de potentiel du à l'effet Schottky. Le deuxième terme exponentiel est un facteur correctif pour le potentiel appliqué (V) alors que le terme en -1 assure un courant d'injection nulle lorsqu'aucun champ n'est appliqué.

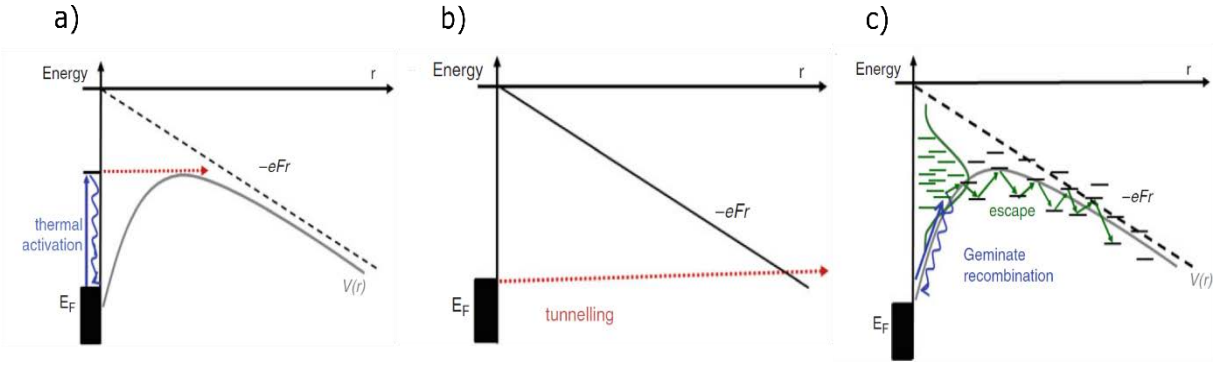


Figure 8 : Représentation schématique de l'injection d'un électron du métal vers la bande de conduction d'un semi-conducteur : a) via une émission thermoïonique couplée à l'effet Schottky ; b via une émission par effet tunnel ; c) via un procédé de sauts dans le cas d'un solide organique désorganisé - F est le champ électrique appliqué et r correspond à la distance de la charge par rapport à l'électrode -Extrait de [55].

Cependant, le modèle de Richardson-Schottky n'est plus pertinent pour de basses températures ou pour des hauteurs de barrière d'énergie trop importantes. Dans cette situation, les charges peuvent être injectées par effet tunnel à travers la barrière de potentiel sous l'effet d'un fort champ électrique (Figure 8, b). La densité de courant suit alors la loi Fowler-Nordheim [56] :

$$J_{FN} = \frac{q^3F^2}{8\pi hE_b} exp\left(-\frac{8\pi\sqrt{2m^*}}{3hqF} E_b{}^{3/2}\right)$$

Avec F le champ électrique, q la charge électrique, k la constante de Planck, m^* la masse effective d'un charge et E_b la barrière de Schottky. L'effet de la force image est ici ignoré car les charges sont injectées à travers la barrière d'énergie.

Ces deux modèles supposent des fonctions d'onde de Bloch délocalisées pour le semi-conducteur. En conséquence, ils ne sont pas valables dans le cas des semi-conducteurs organiques qui présentent généralement des états localisés.

b) Cas des semi-conducteur organiques

Plusieurs modèles d'injection ont été développés pour prendre en considération les faibles mobilités et le désordre dans les matériaux organiques. On peut citer plus particulièrement le modèle de Scott et de Malliaras [57] et le modèle d'Arkhipov [58].
Le modèle d'injection de Scott et de Malliaras est basé sur un courant de type thermoïonique. Les faibles mobilités des porteurs de charges dans les semi-conducteurs organiques induisent une probabilité importante de recombinaisons à l'interface. Le courant d'injection est donc le courant injecté thermoïonique auquel on soustrait un fort courant de recombinaison dirigé du SC vers le métal. Le courant de recombinaison va ainsi être proportionnel à la mobilité et à la densité de charges à l'interface.
Le modèle d'Arkhipov s'applique quant à lui aux semi-conducteurs amorphes présentant du désordre important. Le modèle prend en compte le caractère localisé des états, la forme gaussienne de la densité d'état accessible et les courants de recombinaison (Figure 8, c). Ainsi une charge injectée peut, soit retourner à l'électrode où elle se recombine, soit s'échapper de l'interface et être transportée par un processus de sauts entre états localisés.

D) Transport de charges dans les semi-conducteurs organiques

Dans les composants électroniques, la mobilité des porteurs est le paramètre permettant de caractériser le transport de charge. Elle représente la capacité des porteurs de charge à se déplacer dans un milieu sous l'effet d'un champ électrique. Dans le modèle de Drude, les charges sont accélérées par le champ électrique et la mobilité (μ) relie la vitesse des porteurs ($\vec{v}$) au champ électrique ($\vec{E}$) : $\vec{v} = \mu\vec{E}$. Elle s'exprime en cm^2/Vs. La mobilité est un paramètre important car elle détermine la conductivité du matériau : $\sigma = n^* \mu^* q$. Avec *n* la densité de

porteurs et q la charge élémentaire.

Dans les semi-conducteurs inorganiques, les fortes interactions entre atomes induisent de larges bandes d'énergie. Lorsque la cristallinité du matériau est importante, le transport de charge est décrit par un processus délocalisé. Pour le transport par bande, la charge peut donc se déplacer librement dans des états étendus avec une importante mobilité. Le mouvement libre des charges dans les états délocalisés peut être perturbé par les vibrations des atomes. L'augmentation de la température va donc accroitre la probabilité de chocs entre les charges et les vibrations atomiques, et diminuer ainsi l'efficacité du transport de charges. Le transport par bande est caractérisé par une dépendance de la mobilité en T^{-n} avec n positif. En outre, les charges peuvent interagir avec les défauts ou impuretés présentes dans le cristal. Les imperfections vont modifier le potentiel périodique vu par les charges et vont ainsi induire des états localisés dans le gap du semi-conducteur. Du point de vue du transport, ces imperfections peuvent diffuser ou piéger la charge. Une augmentation de la densité de pièges va donc conduire à une réduction de la mobilité. L'exemple du silicium permet d'illustrer cette tendance. Le silicium monocristallin possède des mobilités à effet de champ de l'ordre de 1200 $cm^2/V.s$. Pour le silicium polycristallin, les défauts, et plus généralement le désordre lié aux joints de grains, conduisent à une diminution de la mobilité d'un ordre de grandeur (μ = 130 $cm^2/V.s$ pour le silicium polycristallin SPC). Enfin, pour le silicium amorphe, le matériau ne possède pas d'ordre à longue distance et la mobilité se trouve encore plus réduite ($0,1 < \mu < 1$ $cm^2/V.s$).

L'analogie peut être faite avec les semi-conducteurs organiques ou l'ordre cristallin va avoir une grande influence sur la mobilité. On peut citer l'exemple de la molécule semi-conductrice DTBDT-C6 [59, 60]. Les mobilités à effet de champ pour le matériau sous forme amorphe, polycristalline et monocristalline sont respectivement 0,01 ; 0,6 et 3,2 $cm^2/V.s$. Comme pour les SCI, le transport de charges dans les semi-conducteurs organiques est limité par la présence de pièges et de désordre. La situation est toutefois différente dans la mesure où la conduction de charges dans un matériau organique nécessite le transport intermoléculaire qui va dépendre du recouvrement orbitalaire. Ainsi, les faibles interactions entre molécules mènent à d'importants temps de résidence de la charge sur la molécule et induisent des effets de polarisation. La déformation de la molécule provoque alors un auto-piégeage de la charge. Pour résumer, deux phénomènes limitent la mobilité dans les matériaux organiques : le désordre et la formation de polaron. Une bonne organisation du matériau permet d'obtenir moins de pièges et de désordre, mais aussi un bon recouvrement orbitalaire qui va limiter l'effet polaronique. On comprend alors aisément que les modes de transport vont être différents selon la cristallinité du matériau, avec une contribution plus ou moins importante des effets liés au désordre ou la

formation de polarons.

Deux visions extrêmes s'opposent pour décrire pour le transport de charge dans les SCO : le transport par bandes ou le transport par un processus de sauts entre états localisés. Les discussions sur les mécanismes de transport de charges sont souvent reliées à la dépendance en température de la mobilité des charges. Comme indiqué plus haut, le transport par bandes est caractérisé par une décroissance de la mobilité avec la température ($\mu \alpha T^{-n}$). Ce genre de comportement a été observé pour des monocristaux de molécules organiques très purs [61, 27], suggérant un transport par bandes. Cependant, l'analyse des données [62] indique que le libre parcours moyen des électrons est de l'ordre de la distance intermoléculaire, ce qui est incompatible avec les hypothèses de base de la théorie du transport par bandes. Une approche a ainsi été proposée pour expliquer ce phénomène que les modèles de transport par sauts et par bandes échouent à décrire [63]. Le transport par saut entre états localisés est quant à lui caractérisé par une mobilité thermiquement activée ($\mu \alpha \exp(-E_a/k_bT)$). On retrouve ce type de dépendance pour les SCO polycristallins, amorphes mais aussi monocristallins. Les états localisés peuvent être induits par le désordre (incluant les défauts et les impuretés) mais aussi par la polarisation de la molécule. L'énergie d'activation possède donc deux contributions : La première vient du désordre pour lequel l'énergie d'activation est liée à la distribution des états localisés. La deuxième contribution provient du phénomène de polarisation. L'énergie d'activation est ici reliée à l'énergie de stabilisation induite par la formation de polarons. Les deux contributions sont toujours présentes avec des importances relatives suivant les modèles.

La première partie sera dédiée au modèle du polaron qui ne prend pas en compte les effets liés au désordre. La deuxième partie sera consacrée au transport de charges dans les SCO amorphes où l'effet polaronique est négligé. Enfin, nous évoquerons un modèle souvent utilisé pour décrire le transport de charges dans les semi-conducteurs polycristallins.

1. Contribution de l'effet polaronique au transport de charges

Dans cette partie, l'effet du désordre sera considéré comme étant négligeable. L'énergie d'activation provient donc essentiellement de la formation du polaron. Les conditions de formation d'un polaron ont déjà été traitées dans la partie II. section A)2.2. Nous allons voir quelles sont les implications de l'effet polaronique sur le transport de charges.

Lorsque le temps de résidence de la charge sur une molécule est inférieur au temps de polarisation moléculaire, la charge effectue plusieurs allers-retours entre deux molécules avant qu'un changement de configuration n'intervienne. Autrement dit, la charge est délocalisée sur

le système.

Dans le cas contraire, la déformation de la molécule entraine une localisation de la charge sur celle-ci. L'intégrale de transfert est alors largement inférieure à l'énergie de stabilisation liée à la relaxation de la molécule. Le transfert de charges s'effectue par un processus de sauts entre états localisés et requiert un transfert simultané de l'électron et de la distorsion moléculaire: on parle du transfert d'un polaron. Beaucoup de modèles polaroniques ont été développés et mènent généralement à une dépendance de la mobilité en fonction de la température de la forme [64] :

$$\mu \; \alpha \; \frac{1}{T^n} \; exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (10)$$

Avec T la température (n < 1,5) et E_a l'énergie d'activation. Dans le modèle polaronique, l'énergie d'activation est l'énergie minimum requise pour déformer les deux sites adjacents et les amener à une configuration dite de « coïncidence » où ils sont énergétiquement équivalents. La configuration de coïncidence permet alors le passage de l'électron par effet tunnel. Une fois l'électron transféré, les deux sites entament une relaxation vers leur position d'équilibre en dissipant l'énergie dans le matériau. Le modèle polaronique le plus connu est celui Holstein et al. [65]. Dans la limite des hautes températures, la mobilité de sauts peut être décrite par la formule suivante :

$$\mu_{holst} \; = J^2 \; \frac{ea^2}{kh} exp\left(-\frac{E_b}{2kT}\right) \quad (11)$$

Avec J correspondant à l'intégrale de transfert et E_b à l'énergie de stabilisation liée à la formation du polaron.

2. Transport par sauts dans les matériaux désordonnés

Dans les dispositifs, la plupart des semi-conducteurs organiques ne sont pas sous la forme de monocristaux, mais sont plutôt polycristallins ou même amorphes. Toute imperfection (impuretés ou défauts) d'un cristal va modifier le potentiel périodique du réseau, amenant ainsi du désordre.

Dans le cas de semi-conducteur organique amorphe, le désordre est tellement grand qu'il conduit à une localisation des états étendus. Les états accessibles sont alors repartis aléatoirement en énergie et spatialement. Lorsque le désordre est important, on considère que les interactions entre les électrons et les vibrations intra/intermoléculaires (phonons) sont faibles. Ainsi, l'effet polaronique sur le transport de charges peut être négligé. Pour ces

matériaux désorganisés, la conduction se fait par un mécanisme de sauts entre états localisés. Plus précisément, le terme de saut correspond à un franchissement d'une barrière par effet tunnel, assisté par les vibrations moléculaires ou de réseau. La probabilité de saut d'un site i à un site j est décrite par le formalisme de Miller Abraham [66] :

$$\omega_{i\to j} = \omega_0 \, exp(-2\gamma R_{ij}) \begin{cases} exp\left(-\frac{E_j - E_i}{kT}\right) & si\ E_j > E_i \\ 1 & sinon \end{cases} \quad (12)$$

Avec ω_0 la fréquence des phonons, γ l'inverse du rayon de localisation qui est relié à l'intégrale de transfert et donc au recouvrement des orbitales moléculaires. R_{ij} correspond à la distance entre l'état i et j. Ei et Ej sont respectivement les énergies de départ et d'arrivée. T est la température et k la constante de Boltzmann. Le premier terme exponentiel décrit la probabilité pour la charge de passer par effet tunnel et prend en compte la distance intersites. Le deuxième terme correspond à la probabilité d'un saut thermiquement activé. La différence d'énergie E_i-E_j doit, en effet, être compensée par l'absorption d'un phonon. Ce dernier terme disparaît lorsque le niveau d'énergie final possède une plus faible énergie que l'état initial. Ainsi, il apparaît clairement qu'un saut vers un état possédant une énergie plus basse est beaucoup plus probable qu'un saut vers un niveau plus haut en énergie.

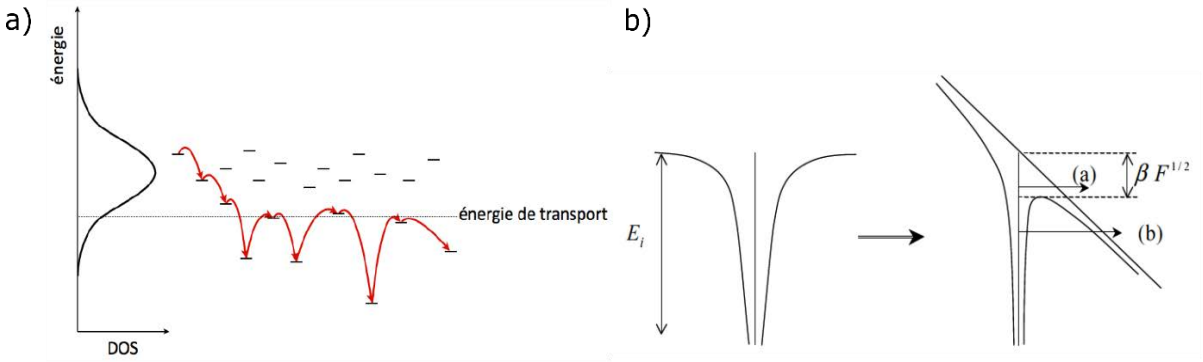


Figure 9 : a) Mécanisme de sauts à distance variable dans le cas d'une distribution gaussienne des états disponibles – extrait de [44]. b) effet Poole Frenkel : Réduction de l'énergie d'ionisation dans la direction du champ par β $F^{1/2}$. L'émission de l'électron peut se faire au-dessus de la barrière réduite (a), ou par effet tunnel (b) – extrait de [67].

Dans un premier temps, une charge injectée va donc faire des sauts vers des états plus bas en énergie, infiniment plus probable. La densité d'états va ainsi diminuer au fur et à mesure que la charge s'éloigne du centre de la DOS. A un certain point, la distance pour un saut vers un état

plus bas en énergie sera trop grande (plus de recouvrement orbitalaire) et une transition vers un état voisin plus haut en énergie sera plus probable.

Ce mécanisme de sauts, illustré sur la Figure 9, est dit à distance variable (VRH) où le site d'arrivée sera un compromis entre proximité énergétique et proximité spatiale. On peut alors introduire une énergie de transport, en dessous de laquelle un saut vers un état possédant une énergie plus haute a une probabilité maximum. Le transport s'effectuera autour de cette énergie ou la charge va alterner les sauts vers un état d'énergie plus basse/haute.

Plusieurs modèles de type VRH ont été développés avec différentes distributions d'états accessibles. Vissenberg et Matters [68] ont proposé un modèle basé sur une distribution d'états exponentielle pour expliquer le transport de charges dans les transistors à base de matériaux organiques amorphes. Ce modèle rend bien compte des dépendances de la mobilité à effet de champ en fonction de la température et de la tension de grille dans les transistors organiques. Une augmentation de la densité de charge provoquée par une élévation de tension de grille conduit à un remplissage des niveaux les plus bas de la DOS. La mobilité se trouve ainsi améliorée car les charges se déplacent dans une DOS réduite de densité plus importante. L'effet de la densité de porteurs est donc similaire à une réduction du désordre énergétique du système [69].

Le modèle du désordre gaussien (GMD) est le modèle le plus populaire pour décrire le transport de charges dans les semi-conducteurs organiques désordonnés. Il suppose un transport par sauts dans une densité d'états accessibles possédant une distribution gaussienne de largeur σ. En utilisant une simulation de type Monte Carlo, Bässler [70] développe un modèle prenant en compte le désordre énergétique (σ) mais aussi le désordre spatial qui induit une distribution de l'intégrale de transfert (Σ). Il prédit une dépendance de la mobilité de charge en fonction de la température et du champ électrique :

$$\mu(T,F) = \mu_0 \, exp\left(-\frac{\sigma}{3kT}\right)^2 exp\left(c\sqrt{F}\left(\left(\frac{\sigma}{kT}\right)^2 - (\Sigma)^2\right)\right) \quad (13)$$

Avec T la température, F le champ électrique, k la constante de Boltzmann, σ la largeur de la gaussienne décrivant la densité d'états accessibles et Σ la largeur de la gaussienne correspondant à la distribution de l'intégrale de transfert. Ici, l'énergie d'activation qui est lié à l'amplitude du désordre énergétique (σ).

Le modèle prévoit une mobilité qui croît exponentiellement avec le champ électrique appliqué. Cette relation mobilité/champ électrique est due à l'effet Poole Frenkel [71], qui est généralement

observé dans les matériaux désordonnés. Il correspond à l'émission thermique assistée par le champ électrique d'un électron piégé dans un centre ionisé. Ces centres agissent comme des pièges coulombiens : l'électron subit une force d'attraction électrostatique dont la forme du potentiel coulombien est représentée en Figure 9 b). Le processus est similaire à l'effet Schottky observé pour l'injection d'électrons d'un métal vers un semi-conducteur. L'abaissement de la barrière d'échappement pour l'électron d'une valeur $\beta F^{1/2}$ (Figure 9, b), est provoqué par la combinaison de la force coulombienne (force image) et du champ électrique. La mobilité selon la loi Poole Frenkel est donnée par [72] :

$$\mu = \mu_0 \cdot exp(\beta\sqrt{F}) \quad (14)$$

Avec μ_0 la mobilité pour un champs électrique nulle et β une constante.

3. Transport de charge dans les matériaux polycristallins

Le modèle de transport par piégeage-dépiégeage multiples (Multiple Trapping and Release, MTR, en anglais) est souvent utilisé pour décrire le déplacement des charges dans les semi-conducteurs polycristallins. Initialement développé pour décrire le transport de charges dans les transistors fabriqués à partir de silicium amorphe et polycristallin[73], le MTR a ensuite été étendu aux semi-conducteurs organiques [74]. Ce modèle est plus particulièrement utilisé pour expliquer la dépendance de la mobilité en fonction de la température et de la tension de grille dans les transistors organiques.

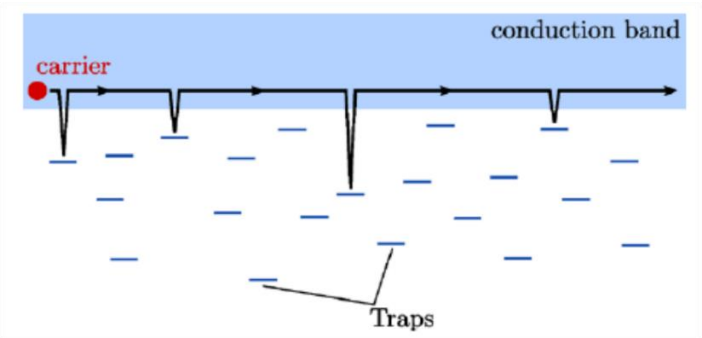


Figure 10 : Mécanisme de transport dans le cadre du modèle MTR : conduction dans les états étendus limitée par un phénomène de piégeage/dépiégeage des charges.

La Figure 10 illustre le principe du MTR. Le modèle suppose des états étendus dans les bandes d'énergies et des états localisés dans le gap. Comme préciser dans la partie II. section A)2.a), les pièges électroniques peuvent provenir de défauts structuraux ou d'impuretés chimiques. On considère que le transport s'effectue par bandes délocalisées avec la majeure partie des porteurs libres situés dans les pièges. Lorsqu'une charge est piégée, elle ne participe pas au transport de

charges mais peut être libérée par agitation thermique. Ainsi, le transport s'effectue par une succession de piégeage/dépiégeage. Le piégeage est un phénomène rapide alors que le dépiégeage nécessite un apport d'énergie et constitue donc le facteur limitant. La quantité de porteurs libérés augmente donc avec la température mais aussi la tension de grille. En effet, une augmentation de la tension de grille conduit à une élévation de la densité de porteurs. Les pièges profonds se remplissent et les charges, situées dans les pièges proches de la bande de conduction, sont plus susceptibles d'être libérées par l'agitation thermique.

Dans ce modèle, la mobilité effective est égale à la mobilité des porteurs dans les états étendus modulée par le rapport entre les charges libres et la charge totale :

$$\mu_{eff} = \mu_0 \cdot \frac{n_{libre}}{n_{piégé} + n_{libre}} \quad (15)$$

Avec μ_0 la mobilité de charge dans les états étendus, n_{libre} la densité de porteurs libres et $n_{piége}$ la densité de porteurs piégés. Ainsi, plus un matériau possède de pièges plus la mobilité sera faible. Cependant, ce modèle ne traduit par la réalité physique des SCO. Premièrement, parce qu'il n'y a pas d'états étendus dans les SCO. Deuxièmement, car les états pièges peu profonds sont susceptibles de participer au transport de charges. Enfin, parce que ce modèle n'explique pas pourquoi la mobilité devient indépendante de la température quand celle-ci est très basse [75]. Afin de rendre compte des deux derniers points, Horowitz et Hajlaoui [76] ont précisé ce modèle en intégrant l'influence des joints de grains. Dans le MTR, les états localisés ne participent pas au transport de charges. Dans ce modèle étendu, le semi-conducteurs polycristallin est décrit comme une succession de zone fortement (grains) et faiblement (joints) conductrice. Le système {grain + joint de grain} est alors modélisé par des résistances en séries et le facteur limitant la mobilité est le transport dans le joint de grains. Pour les hautes températures, la conduction de charges dans ces zones désorganisées se fait par un processus de sauts entre états localisés. A très basses températures, le transport à travers les joints de grains s'effectue par effet tunnel et la mobilité est indépendante de la température. Dans ce modèle la mobilité du semi-conducteur (μ) est donnée par :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_g} + \frac{1}{\mu_j} \quad (16)$$

Avec μ_g la mobilité dans les grains et μ_j la mobilité dans les joins de grains.

II) Transistors à effet de champ organique

A) Structure et principe de fonctionnement

Un transistor à effet de champ organique (OTFT, OFET) est un transistor en couches minces, c'est-à-dire composé de plusieurs couches (Figure 11, a) : un film de semi-conducteur organique, deux électrodes ayant pour rôle d'injecter ou d'extraire les porteurs de charges (source et drain), et une électrode de grille isolée du semi-conducteur par un matériau diélectrique permettant de moduler le courant entre le drain et la source. Le transistor fonctionne donc sous l'effet de deux tensions : l'une est appliquée entre la source et la grille (V_{GS}), la seconde entre la source et le drain (V_{DS}). Le contact de grille permet de modifier la densité de porteurs dans le SCO par l'intermédiaire de l'isolant (« effet de champ »), alors que le champ électrique transverse induit le mouvement des charges. Le transport de charges va alors s'effectuer dans les premières monocouches du semi-conducteur organique à l'interface SCO/isolant.

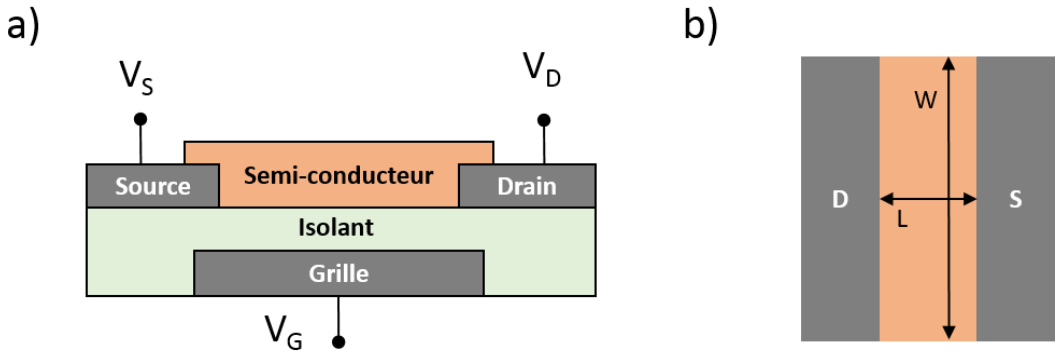


Figure 11 : a) Structure d'un transistor organique en configuration grille basse/contacts bas composé de trois électrodes (source, drain et grille), d'un diélectrique et d'un semi-conducteur ; b) vu de dessus du transistor : les dimensions du canal sont représentées avec W la largeur et L la longueur.

Le transistor organique fonctionne en régime d'accumulation. Il s'agit de la différence majeure avec le transistor inorganique classique. Le canal conducteur est formé par une couche d'accumulation des porteurs majoritaires et non pas par une couche d'inversion des porteurs minoritaires. Lorsqu'aucune polarisation n'est appliquée entre la source et le drain, le transistor peut être considéré comme une capacité MIS. Si l'on applique une tension entre la source et la grille, l'empilement grille/isolant/semi-conducteur se polarise. La Figure 12 présente les différents régimes pour une structure métal/isolant/SCO (MIS) idéale ($W_m = W_S$) en fonction de la tension de grille.

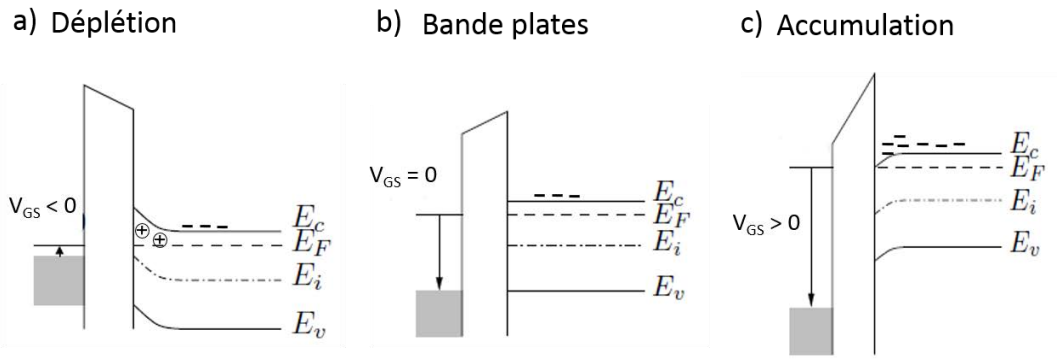


Figure 12 : Structure Métal-Isolant-Semi-conducteur (type n) idéale ($W_m = W_S$) sous polarisation avec différents régimes : a) déplétion, b) bandes plates, c) accumulation.

On considère ici un semi-conducteur organique conduisant à un transistor à canal n. Lorsqu'une tension négative est appliquée à la grille, le transistor est en régime de déplétion (Figure 12, a) et l'interface isolant/semi-conducteur va se dépeupler en électrons. Dans le régime de band plate, la tension de grille annule la courbure de bandes du semi-conducteur. A l'inverse, une tension positive engendre l'accumulation d'électrons à l'interface isolant-semi-conducteur. Le transistor est alors en régime d'accumulation (Figure 12, c). En d'autres termes, la tension V_{GS} permet de moduler le niveau de fermi du SCO.

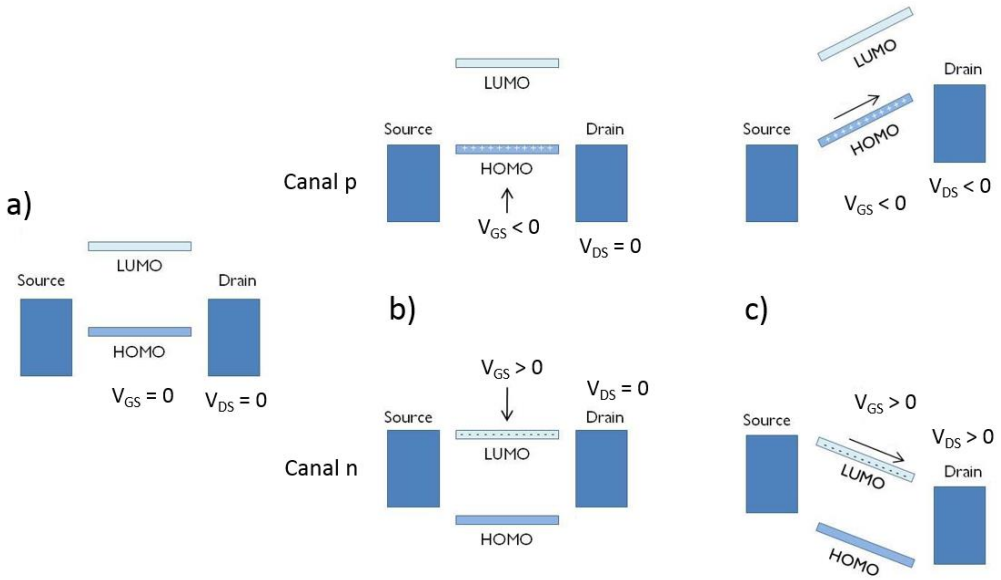


Figure 13 : Diagramme idéal de bandes d'un transistor organique. (a) au repos $V_{DS}=V_{GS}=0$, (b) injection des charges et accumulation, (c) conduction des charges- adaptée de [77].

Les semi-conducteurs organiques possèdent néanmoins une faible densité de porteurs libres à température ambiante du fait de leurs gaps élevés. En conséquence, pour observer l'accumulation de charges à l'interface isolant/semi-conducteur, il faut que les porteurs de charges puissent être injectés de la source vers le semi-conducteur organique. L'origine de la

charge induite par la tension de grille s'explique alors d'après le diagramme simplifié des niveaux d'énergie sur la Figure 13. La Figure 13 a) montre les positions des niveaux HOMO/LUMO du SCO par rapport aux niveaux de fermi des électrodes drain/source. Le principe de formation d'un canal de type n est le suivant : Lorsqu'un potentiel positif est appliqué sur la grille, les niveaux de fermi, HOMO et LUMO du semi-conducteur vont se décaler vers les plus basses énergies sous l'effet du champ électrique (Figure 13, b). Si le champ électrique de grille est suffisamment grand, l'interaction de la LUMO avec le niveau de fermi de la source permet l'injection d'électrons de la source vers le SCO. La charge injectée par unité de surface est simplement donnée par $Q_s \simeq - C_i . V_{GS}$, où Ci est la capacité de l'isolant. Il y a désormais des électrons mobiles à l'interface SCO/isolant qui, lorsqu'ils sont soumis au champ électrique V_{DS}, donnent lieu à un courant électrique entre la source et le drain (Figure 13, c). Les charges accumulées à l'interface forment un canal conducteur entre la source et le drain dont la conductivité est proportionnelle au champ V_{GS}.

B) Les différents régimes en fonction de V_{DS} et V_{GS}

- <u>OTFT à canal de type n</u>

Les régimes de fonctionnement de l'OTFT sont similaires à ceux de son homologue inorganique. Pour un OTFT de type n, le drain est polarisé positivement par rapport à la source ($V_{DS} > 0$). On peut définir, en première approximation la tension seuil V_{TH} comme étant la tension V_{GS} nécessaire pour que le transistor passe du régime de déplétion au régime d'accumulation. On suppose dans ce qui suit que $V_{GS} > V_{TH}$. Le canal est donc formé et on observe alors une accumulation de charges négatives à l'interface SCO/isolant. La densité de charges va être uniforme uniquement lorsque V_{DS} est nulle.

Pour une faible tension V_{DS} tel que $V_{DS} << V_{GS} - V_{TH}$ (Figure 14, a), la distribution de concentration des électrons entre la source et le drain n'est pas sensiblement modifiée. Le transistor est en régime linéaire et le courant de drain I_D varie linéairement avec V_{DS}.

Lorsque V_{DS} augmente, un phénomène de saturation du courant apparaît provoqué par l'évolution de la polarisation de la capacité MIS grille/isolant/semi-conducteur le long du canal. La polarisation de cette capacité provient d'une part de la différence de potentiels entre la source et la grille (V_{GS}) et d'autre part entre le drain et la grille (V_{GD}).

En conséquence, quand la tension drain-source augmente à V_{GS} constant, la capacité MIS est moins polarisée côté drain que côté source (V_{GD} diminue). La concentration de charges, du côté drain, a alors tendance à diminuer et la résistance du canal augmente. Le courant présente ainsi une variation non linéaire avec V_{DS}. Lorsque $V_{DS} = V_{GS} - V_{TH}$ (Figure 14, b), la capacité MIS n'est plus en accumulation côté drain et il se forme une zone désertée de porteurs libres. On dit que le canal est pincé. Dans la zone de déplétion, les charge sont propulsés jusqu'au drain par le champ électrique intense régnant dans cette région.

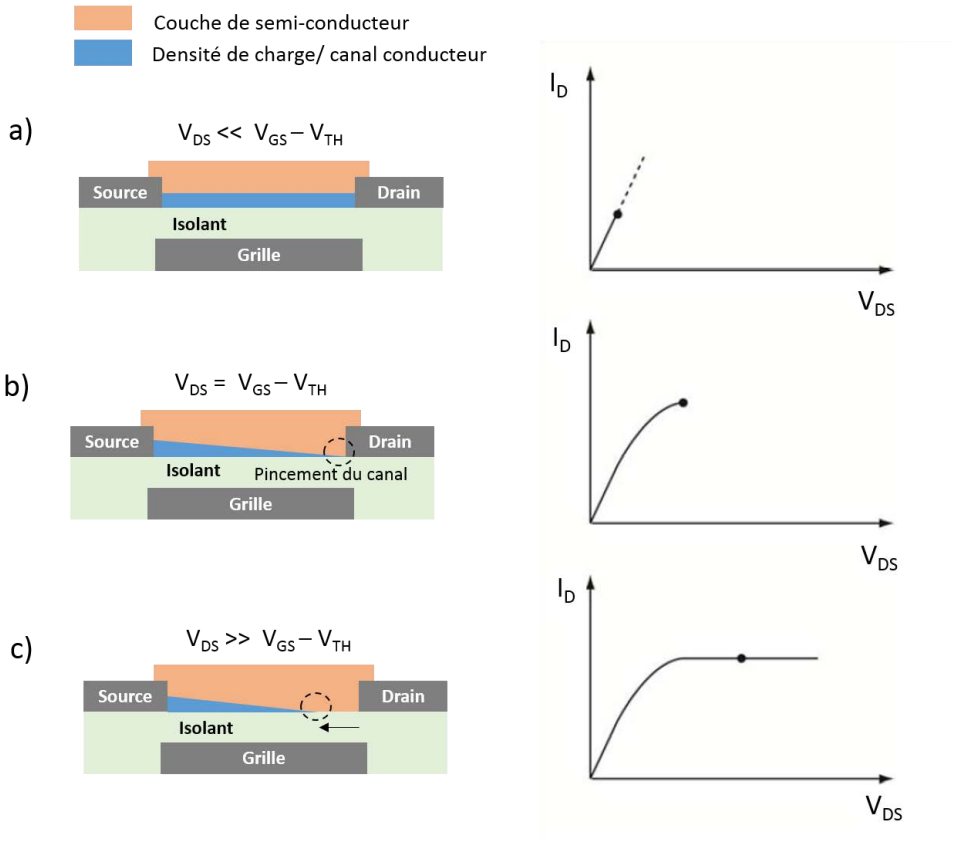


Figure 14 : Illustration des différents modes de fonctionnement pour un OTFT en configuration grille basse/contacts hauts lorsque $V_{GS} > V_{TH}$ avec $V_{DS} > 0$: a) régime linéaire ; b) début du régime saturé au pincement du canal ; c) régime saturé : le point de pincement du canal se déplace vers la source quand V_{DS} augmente – Les figures de droite représentent la caractéristique $I_D = f(V_{DS})$ correspondantes au schéma de gauche – adapté de [78]

Lorsque $V_{DS} >> V_{GS} - V_{TH}$ (Figure 14, c), le point de pincement, dont le potentiel reste constant, se déplace vers la source. La différence de tension aux bornes du canal reste donc constante et le courant de drain I_D ne varie plus. Il s'agit du régime de saturation du transistor.

- <u>OTFT à canal de type p</u>

Le principe de fonctionnement d'un OTFT à canal de type p est le même, seul le signe des tensions V_{DS} et V_{GS} change. L'application de tensions V_{GS} négatives supérieures à V_{TH} en valeur absolue, conduit à une accumulation de charge positive à l'interface SCO /isolant.

C) Caractérisations électriques et extraction des paramètres

1. Caractérisations électriques

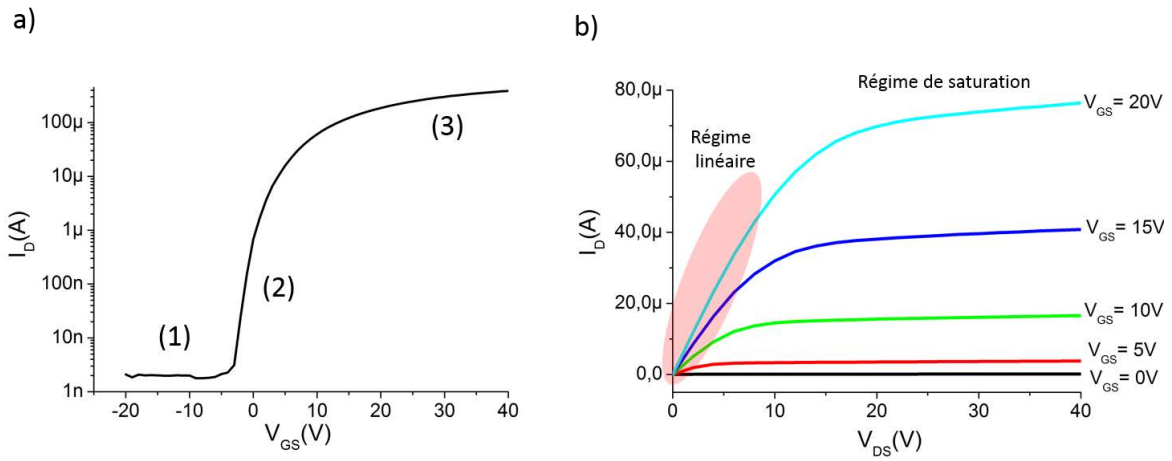


Figure 15 : Courbes caractéristiques d'un OTFT à base de C_{60} : a) caractéristiques de transfert $I_D = f(V_{GS})$ pour une tension V_{DS} constante ; b) caractéristiques de sortie $I_D = f(V_{DS})$ pour différentes valeur de V_{GS}.

Les transistors sont généralement caractérisés par deux types de mesures :

- Les caractéristiques de sortie (Figure 15, b) pour lesquelles le courant de drain I_D est mesuré en fonction de V_{DS} pour des tensions de grille V_{GS} constantes. Cette mesure permet de distinguer les régimes de fonctionnement de transistor. Elle peut aussi être utile pour déterminer les résistances de contact.
- Les caractéristiques de transfert (Figure 15, a) qui correspondent à une mesure du courant de drain I_D en fonction de V_{GS} à V_{DS} constant. Cette mesure est souvent effectuée à faible et fort V_{DS} pour pouvoir extraire les paramètres électriques en régime linéaire et saturé.

La courbe de transfert d'un transistor de type n présenté en Figure 15 a) met en évidence trois zones de fonctionnement :

(1) Pour une tension fortement négative, une couche de déplétion se forme à l'interface SCO/isolant et génère un canal hautement résistif. On mesure alors un faible courant (I_{OFF}) correspondant à l'état bloqué du transistor.

(2) Le canal commence à se former et une faible variation de V_{GS} induit une augmentation importante du courant de drain. C'est la région sous le seuil qui est fortement sensible à la présence de pièges électroniques.

(3) Le canal est complétement formé. Dans l'idéal le courant I_D ne sature pas. La saturation observée à fort V_{GS} peut être due à deux phénomènes :

- Une compétition entre le courant de drain et le courant de fuite dans l'isolant.
- Une résistance de contact qui limite la valeur du courant.

2. Paramètres électriques issus de la caractérisation

Pour évaluer les performances du transistor, plusieurs paramètres clés peuvent être extraits : la mobilité à effet de champ en régime linéaire (μ_{FElin}) et saturé (μ_{FEsat}), la tension de seuil (V_{TH}), la tension de démarrage (V_{ON}), la résistance de contact (R_C), la pente sous le seuil (SS) et le rapport des courants de drain à l'état passant et à l'état bloquant du transistor (I_{DON}/I_{DOFF}).

a) Mobilité à effet de champs (μ_{FE})

La mobilité à effet de champs est un paramètre important dans la caractérisation des transistors organiques puisqu'elle désigne la vitesse de déplacement des charges dans le transistor sous un champ électrique donné. Elle s'exprime en $cm^2/V.s$ et définie la fréquence de fonctionnement lorsque le transistor est intégré dans un circuit. Cette grandeur, utilisée tout au long de cette thèse, est la mobilité du dispositif (mobilité apparente) et ne correspond pas à la mobilité des porteurs de charges dans le canal. Il a été établi que la valeur extraite à partir de la méthode, présentée ci-dessous, peut-être, par exemple, sous-estimée en présence de résistances de contact [79]. En effet, les résistances de contacts induisent une chute de potentiel dans la région des électrodes, et donc une tension source-drain effective plus faible que V_{DS} le long du canal. Dans le calcul, la mobilité à effet de champ des porteurs est ainsi sous-estimée. Pour résumer, la mobilité apparente va dépendre du transport de charge dans le canal mais aussi de l'injection aux contacts. En général, elle est extraite à partir des courbes de transferts mesurées en régime linéaire et en régime saturé.

La mobilité à effet de champ peut être évaluée de deux manières différentes selon le régime de fonctionnement. Les équations du transistor utilisées proviennent de la théorie classique MOSFET qui suppose une mobilité constante et indépendante du champs électrique V_{DS} et V_{GS}.

- En régime linéaire ($V_{DS} \leq V_{GS}-V_{TH}$), le courant de drain est donné par la relation suivante :

$$I_D = \frac{WC_i}{L}\mu_{FElin}(V_{GS} - V_{TH})V_{DS} \quad (17)$$

Ou W et L sont respectivement la largeur et la longueur du canal, I_D est le courant de drain, C_i la capacité surfacique de l'isolant, μ_{FElin} la mobilité à effet de champ linéaire, V_{DS} la tension drain-source, V_{GS} la tension grille-source et V_{TH} la tension de seuil. La mobilité s'exprime alors par :

$$\mu_{FElin} = \frac{L}{WC_iV_{DS}} \frac{\partial I_D}{\partial V_{GS}} = \frac{L}{WC_iV_{DS}} g_m \quad (18)$$

Pour déterminer la mobilité, il suffit simplement de tracer le graphe $I_D = f(V_{GS})$ puis de calculer la dérivée de cette fonction (g_m : transconductance).

- En régime saturé ($V_{DS} \geq V_{GS}-V_{TH}$), le courant de drain est donné par :

$$I_D = \frac{WC_i}{2L} \mu_{FEsat}(V_{GS} - V_{TH})^2 \quad (19)$$

La mobilité à effet de champ en régime saturé s'exprime donc par :

$$\mu_{FEsat} = \frac{2L}{W \times C} \times \left(\frac{\partial\sqrt{I_D}}{\partial V_{GS}}\right)^2 \quad (20)$$

Par conséquent, pour calculer cette mobilité, il suffit de tracer $\sqrt{I_D}$ en fonction de V_{GS}. A partir de ce graphe, on calcule la dérivée puis on en déduit la mobilité μ_{FEsat} en régime de saturation.

Expérimentalement, les mobilités à effet de champ en régime linéaire sont inférieures à celles obtenues en régime saturé. Cela peut être expliqué par la présence de résistances de contacts (R_C) élevées [80]. A faible V_{DS} (régime linéaire), la chute de potentiel induite par R_C est significative par rapport V_{DS}. En revanche, pour de fort V_{DS} (régime saturé), la chute de tension devient négligeable. La mobilité linéaire, étant calculée à plus faible V_{DS}, sera donc sous-estimée et inférieure à la mobilité saturée. Une deuxième possibilité pour expliquer cette différence est la dépendance de la mobilité en fonction de V_{DS} pour les matériaux désordonnés. La mobilité saturée est mesurée à fort V_{DS} et peut donc bénéficier de l'émission de porteurs piégés par le champ électrique (cf. partie I) D) 2.).
Enfin, on observe aussi une augmentation de la mobilité avec V_{GS}. Ce phénomène peut être expliqué à l'aide des modèles MTR et VRH abordés plus haut (cf. partie I) D) 1. et 2.).

Tout au long de ce manuscrit, les valeurs de mobilité à effet de champ présentées sont extraites à partir des caractéristiques de transferts. Ces valeurs correspondent à la mobilité du transistor qui prend en compte l'effet du canal et des contacts (mobilité apparente).

b) Tension de seuil (V_{TH}) et de démarrage (V_{on})

La tension de seuil V_{TH} est la tension de grille V_{GS} à partir de laquelle le canal devient conducteur. Comme pour la mobilité à effet de champ, la définition de la tension de seuil vient des équations classiques des transistors de type MOSFET. Elle correspond en fait à la valeur V_{GS} pour laquelle le canal passe du régime de faible inversion au régime de forte inversion. Les OTFT fonctionnent en régime d'accumulation avec des contacts de natures différentes (pas de jonction PN), ainsi on peut s'interroger sur la validité de cette valeur.

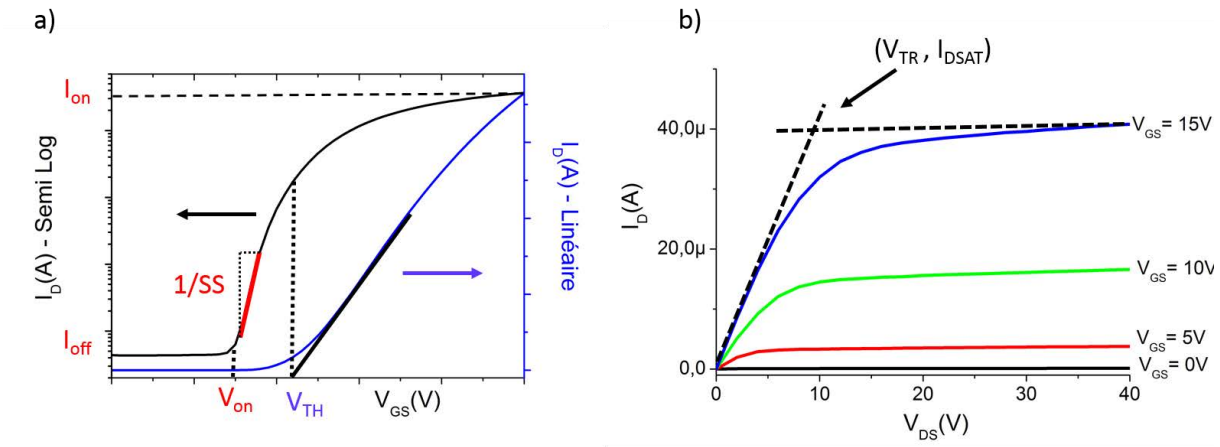


Figure 16 : a) extraction des paramètres électriques en régime linéaire à partir de la courbe de transfert en échelle semi-logarithmique et linéaire ; b) caractéristique de sortie d'un transistor de type n – la tension de transition(V_{TR}) et le courant de drain saturé(I_{DSAT}) sont extrait à V_{GS} donnée pour évaluer la résistance de contact R_C.

Pour les OTFTs, le seuil correspond au passage du régime de déplétion au régime d'accumulation. La tension de seuil devrait tout simplement être le potentiel de bandes plates V_{FB}. Pour une structure MIS non-idéal, le potentiel nécessaire à l'établissement du régime de bandes plates vient d'une part de la différence des travaux de sortie de la grille (W_{Grille}) et du SCO (W_{SCO}) et d'autre part, de la présence de charges à l'interface isolant/SCO (Q_i), on a alors :

$$V_{FB} = \frac{W_{Grille} - W_{SCO}}{e} - \frac{Q_i}{C_i} \quad (21)$$

En réalité, le potentiel de bande plate correspond à la tension de démarrage V_{on} [81] observée sur la courbe de transfert sous forme semi-logarithmique (Figure 16, a). Ainsi, V_{on} représente la tension à partir de laquelle les charges commencent à s'accumuler dans le canal. Dans la majorité des cas, V_{TH} et V_{ON} n'ont pas les mêmes valeurs. Cette différence est en grande partie due à la présence de pièges électroniques dans le SCO et à l'interface SCO/isolant, qui ont tendance à freiner la formation du canal. En effet, une densité suffisante de porteurs doit être accumulée pour que les pièges localisés dans la bande interdite se remplissent, que la mobilité

augmente et que le transistor soit passant. Une autre origine pour expliquer la différence entre V_{TH} et V_{ON}, est la présence de charge libre intrinsèque dans le SCO. Ainsi pour un semi-conducteur de type n, la tension de seuil V_{TH} possède deux contributions et s'écrit de la manière suivante [82] :

$$V_{TH} = V_{FB} - \frac{qn_o d_s}{C_i} \quad (22)$$

Avec n_o la densité de charges intrinsèques volumique du SCO, d_s l'épaisseur du semi-conducteur, q la charge élémentaire et C_i la capacité de l'isolant. Expérimentalement, la tension de seuil peut être extraite en régime saturé et linéaire. Sur le graphe $I_D=f(V_{GS})$, en régime linéaire (Figure 16, a), on déterminera la tension de seuil grâce l'intersection entre l'axe des abscisses et la régression linéaire de la courbe. Pour le régime saturé, on reprend le même principe mais sur le graphe $\sqrt{I_D}$ en fonction de V_{GS}. Dans le cas d'un transistor MOS conventionnel, le régime sous le seuil est extrêmement abrupt et la tension de seuil est clairement définie. Pour les OTFTs, l'augmentation du courant sous le seuil est plus graduelle, ceci en raison d'un grand nombre d'états dans le gap. La définition de la tension de seuil n'est donc pas aussi rigoureuse. Nous précisons néanmoins que nous travaillerons avec la tension de seuil en régime linéaire qui nous permettra de comparer les divers transistors réalisés.

c) Pente sous le seuil (SS)

La pente sous le seuil (SS) nous renseigne sur la vitesse de basculement du transistor de l'état bloqué à l'état passant. Elle s'exprime en volts/décade et correspond à la variation du potentiel de grille nécessaire pour augmenter le courant de drain d'une décade. Elle peut être déterminée en prenant l'inverse de la pente sur la courbe $\log(I_D)=f(V_{GS})$ (Figure 16, a). En supposant que la densité de pièges est indépendante de l'énergie, la pente sous le seuil s'exprime de la manière suivante [83] :

$$SS = \frac{kTln(10)}{e}\left(1 + \frac{e^2}{C_i}N_{trap}\right) \quad (23)$$

Avec k la constante de Boltzmann, T la température, e la charge élémentaire, C_i la capacité surfacique de l'isolant ($C_i = \varepsilon_0\varepsilon_r/e$) et N_{trap} la densité de pièges dans le volume du SCO et à l'interface SCO/isolant. Ainsi, la pente sous le seuil est simplement une mesure de la quantité de défauts. Une densité de pièges élevée freine la formation du canal et conduit à une valeur de SS importante. Une forte capacité surfacique et une faible quantité de défaut sont donc recommandées pour obtenir un transistor opérant à basse tensions.

d) Rapport I_{DON}/I_{DOFF}

Un autre paramètre important est le rapport I_{DON}/I_{DOFF} qui joue un rôle clé lorsque le transistor est utilisé comme interrupteur. Comme son nom l'indique, il correspond au rapport entre le minimum et le maximum du courant de drain I_D à une tension V_{DS} donnée. L'extraction des courants I_{DON} et I_{DOFF} se fait à partir de la courbe de transfert en échelle logarithmique comme le montre la Figure 16 a). Le courant I_{DON} va dépendre de la mobilité à effet de champs, des dimensions du transistor et des propriétés de l'isolant. Le courant I_{OFF} est lui composé du courant de porteurs minoritaires lorsque le canal est déplété et du courant de fuite dans l'isolant. Un courant de fuite de grille important en régimes off peut en effet mener à un courant I_{OFF} important [84]. Une augmentation de I_{DOFF} est parfois observée aux tensions de grille inverse et peut être attribuée à l'activation des porteurs minoritaires par le champ électrique.

e) Résistance de contact (R_C)

La résistance de contact (R_C) constitue un bon moyen pour évaluer l'injection de charges dans les transistors organiques. La résistance totale du transistor (R_{ON}) est composée par la somme de la résistance de contact(R_c) et de la résistance du canal (R_{ch}) montées en série :

$$R_{on} = R_S + R_D + R_{ch} = R_C + R_{ch} \quad (24)$$

Avec $R_C = R_S + R_D$, R_S et R_D représentent respectivement la résistance de la source et du drain. Dans la littérature, plusieurs méthodes existent pour extraire R_C [85]. La méthode de la ligne à transmission (TLM) est la plus répandue mais demande une uniformité des paramètres électriques pour différentes longueurs de canal. Ainsi, nous avons opté pour la méthode de la tension de transition (VTM) qui conduit à des valeurs équivalentes à celles déterminées avec la méthode TLM [86]. Cette méthode fournit la résistance de contact pour un transistor unique et nécessite seulement une courbe de transfert et de sortie. La résistance de la source est donnée par la relation suivante :

$$R_S = \frac{\sqrt{V_{GS} - V_{TH}}\,(2\sqrt{V_{TR}} - \sqrt{V_{GS} - V_{TH}}\,)}{I_{DSAT}} \quad (25)$$

Avec V_{TR} la tension de transition (Figure 16, b), V_{TH} la tension de seuil, V_{GS} la tension grille/source et I_{DSAT} le courant saturé pour une tension V_{GS} donnée. La tension de seuil peut être extraite de la caractéristique de transfert en régimes linéaire (Figure 16, a). I_{DSAT} et V_{TR} sont directement déterminés sur la courbe de sortie pour une tension V_{GS} donnés (Figure 16, b). Ensuite, R_C est obtenu par $R_C = 2R_S$.

D) Les différentes géométries possibles

Les OTFTs présentent plusieurs géométries selon l'ordre dans lequel les différentes couches vont être déposées. On peut alors distinguer les géométries grille basse/grille haute en fonction de la position de la grille et l'isolant par rapport au semi-conducteur. Pour les configurations grille basse (Figure 17, a et b), le semi-conducteur se situe au-dessus de la grille et l'isolant. A l'inverse, la grille et l'isolant sont déposés sur le semi-conducteur dans le cas d'une configuration grille haute (Figure 17, c et d). La position relative du semi-conducteur et des électrodes source et drain donnent aussi lieu à deux architectures différentes : on distinguera la configuration contacts hauts où les électrodes drain et sources sont déposés sur le semi-conducteur (Figure 17, b et d), et la configuration contacts bas où les contacts se situent en dessous du semi-conducteur (Figure 17, a et c).

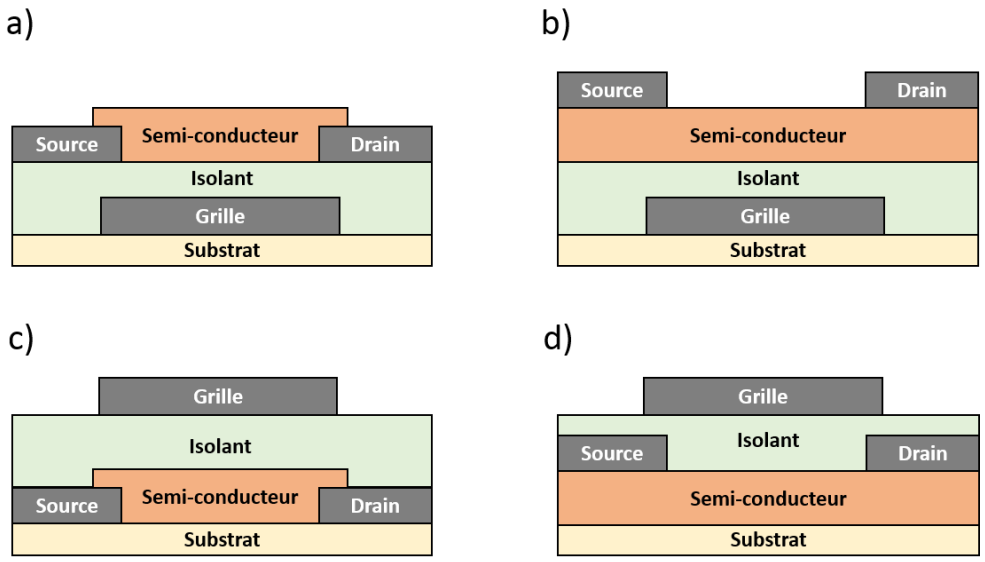


Figure 17 : Différentes géométries du transistor organique : a) grille basse/contacts bas ; b) grille basse/contacts hauts ; c) grille haute/contacts bas ; d) grille haute/contacts hauts.

Alors que la géométrie grille haute/contacts hauts est peu fréquente, les trois autres architectures sont toutes employées et ne sont pas équivalentes en termes de performances mais aussi de procédé de fabrication.

Par rapport à une configuration grille basse, la géométrie grille haute offre une encapsulation du SCO. Ainsi, le SCO est protégé de la dégradation structurelle ou des instabilités électriques liées à la présence d'oxygène et d'humidité dans l'air. Cependant, les couches fines de SCO utilisées dans les OTFTs sont fragiles et peuvent être aisément dégradées lors du dépôt de l'isolant. Pour un procédé en solution, il faudra veiller à l'orthogonalité des solvants et éviter

ainsi une dissolution du SCO par le solvant du diélectrique. De même, il sera nécessaire d'employer des procédés sous vide basses températures (<100°C) pour prévenir toute modification ou dégradation de la couche semi-conductrice. Ainsi, la géométrie grille basse va s'avérer moins contraignante du point de vue technologique mais va présenter l'inconvénient d'exposer le SCO aux contaminants extérieurs dans le cas de dispositifs non encapsulés.
La position des contacts source/drain a aussi une influence sur le procédé de réalisation et les performances. La géométrie contacts bas est, du point de vue fabrication, plus facile à mettre en place. Les électrodes drain et source peuvent être définis par photolithographie ou impression sans risque d'endommager le SCO (solvant, gravure liquide). Pour une architecture contacts hauts, les électrodes sont souvent déposées à travers un masque métallique par évaporation sous vide, ce qui limite la définition, l'alignement et la résolution des motifs (L > 30µm). Bien que la géométrie contacts bas réduise la complexité de fabrication des transistors, des mobilités plus faibles ont été observées [87,88]. Ces différences ont été attribuées à des résistances de contact plus élevées pour la configuration contacts bas. Cela peut être expliqué par une perturbation de la croissance cristalline du SCO au niveau des contacts par rapport au canal. Le dépôt du SCO sur un métal induit effectivement une faible injection de charges en raison d'une mauvaise organisation et de régions de faibles mobilités à proximité des électrodes.

E) Performances des OTFTs

Pour réaliser des transistors présentant de bonnes caractéristiques électriques, il est nécessaire de clarifier les facteurs influençant les performances des OTFTs. Nous allons, tout d'abord, nous intéresser à l'influence du semi-conducteur. Dans la deuxième partie, un intérêt particulier sera porté aux interfaces SCO/isolant et SCO/ électrodes source et drain. Les semi-conducteurs étudiés dans cette thèse sont des petites molécules, ainsi les transistors à base de polymères semi-conducteurs ne seront pas abordés.

1. Influence du semi-conducteur organique

L'organisation de la couche semi-conductrice va avoir une forte incidence sur les performances des transistors. On peut distinguer la microstructure/morphologie de la couche (domaines cristallins, joints de grain, …) et l'organisation du SCO à l'échelle moléculaire (arrangement des molécules).

Nous avons vu précédemment que : I) le transport de charges dans les SCO est limité par la présence de pièges électroniques ou plus généralement de désordre. Et que II) la majorité des

pièges et du désordre se situe au niveau des joints de grains. Ainsi, il paraît logique que la mobilité à effet de champ soit améliorée avec une augmentation de la taille des grains du SCO. Cette tendance a été démontrée pour une multitude de semi-conducteurs organiques [89, 90, 59].

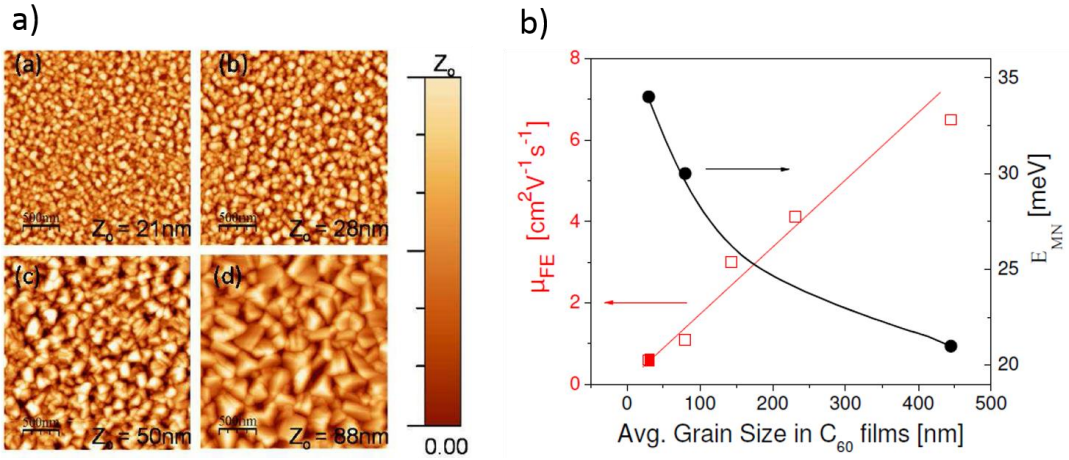


Figure 18: Transistors à base de C_{60} en géométrie grille basse/contacts hauts – a) image AFM de la couche de C_{60} déposée à (a) 130°C, (b) 150°C, (c) 200°C, (d) 250°C ; b) mobilité linéaire en fonction de la taille moyenne des grains de C_{60} – extrait de [90].

On peut prendre l'exemple de transistors en configuration grille basse/contacts hauts dont la couche semi-conductrice de C_{60} a été déposée à plusieurs températures [90]. La Figure 18 présente d'une part les images AFM à différentes températures de dépôt (a), et d'autre part la corrélation obtenue entre la taille des grains et la mobilité à effet de champ (b). L'augmentation de la température de dépôt conduit à la formation de grains plus larges, permettant ainsi d'améliorer la mobilité du transistor. Cependant, il est important de remarquer qu'une température de dépôt trop élevée [91] ou une vitesse de dépôt trop faible [92] peuvent mener à la formation d'un film discontinu, présentant des grains séparés les uns des autres. Dans ce cas, une baisse importante de la mobilité va être observée. La diminution de la densité de pièges associée aux joints de grain va aussi avoir une influence sur d'autres paramètres électriques sensibles à la présence de défauts. On peut penser, par exemple, à la pente sous le seuil et la tension de seuil qui sont liées à la formation du canal.

Mise à part la taille des grains, l'arrangement des molécules dans les domaines cristallins est un paramètre supplémentaire influençant le transport de charges. Comparés aux films polycristallins, les transistors à base de monocristaux présentent un transport de charges plus efficace dû à l'absence de joints de grain. Cependant, la mobilité à effet de champ va tout de même dépendre de l'orientation des molécules. Un exemple bien connu est l'anisotropie du transport de charges dans les monocristaux de rubrène [93], pour lesquelles les mobilités mesurées

selon l'axe cristallographique a et b sont respectivement de 4,4 et 15,4 $cm^2/V.s$. On peut aussi citer l'exemple de la molécule DTBDT-C_6 (Figure 19) qui peut s'arranger selon deux phases cristallines α et β [94]. Les mesures électriques effectuées sur des transistors à base de monocristaux montrent une mobilité deux fois plus importante pour la phase β. Pour ces deux exemples, les différences de mobilités viennent du fait que l'efficacité du transport intermoléculaire dépend du recouvrement entre orbitales pi. Un meilleur arrangement moléculaire donne lieu à un recouvrement plus efficace et conduit à une intégrale de transfert plus importante.

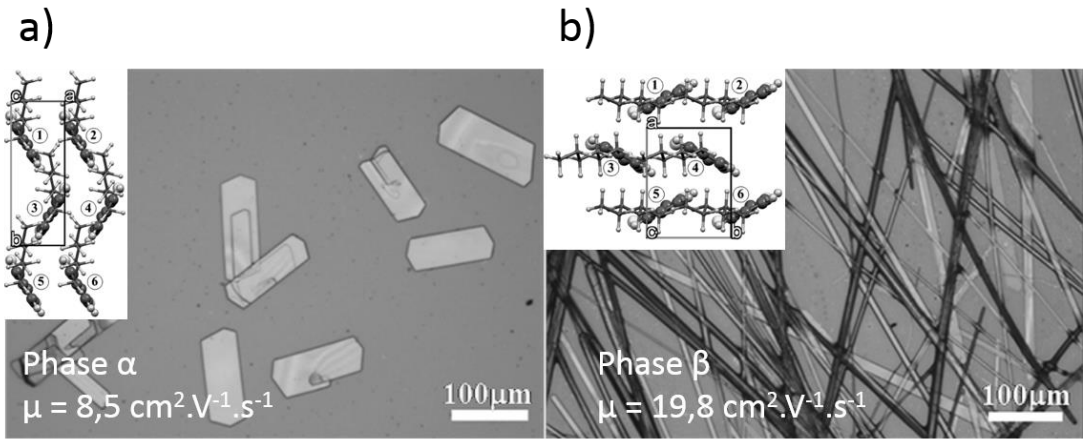


Figure 19 : Images de monocristaux de DTBDT-C_6 pour différentes phases cristallines : a) phase α ; b) phase β – les insertions correspondent à l'empilement moléculaire – extrait de [94].

La morphologie du SCO et l'orientation moléculaire vont être déterminées par :

I) Les conditions de dépôt. Pour un SCO évaporé, la température et la vitesse de dépôt sont les paramètres clés pour contrôler la morphologie. Dans le cas d'un procédé en solution, l'organisation de SCO est tributaire de la méthode de dépôt, de la nature du solvant et des conditions d'évaporation de celui-ci.

II) Les propriétés de surface du substrat. Nous allons effectivement voir dans la section suivante l'impact du diélectrique et des contacts S/D sur la morphologie et les performances des transistors.

2. Importance des interfaces

L'interface isolant/SCO joue un rôle clé dans le transport de charges alors que l'interface SCO/électrode influence l'injection et l'extraction de charges. Modifier les interfaces constitue alors un bon moyen d'améliorer les performances des transistors organiques.

a) Interface semi-conducteur organique / électrodes : effet des contacts

Dans les transistors organiques, l'injection par les électrodes drain/source est le mécanisme majoritaire pour générer des porteurs de charge à travers le canal. Une mauvaise injection à l'interface métal/semi-conducteur organique (M-SCO) peut ainsi être le facteur limitant des performances du transistor. La nature des électrodes drain et source influence la mobilité à effet de champ [88]. Elle peut également avoir un impact non négligeable sur les paramètres V_{TH} et SS [95]. En effet, la formation du canal nécessite l'injection de charges de la source vers le semi-conducteur. Il est donc raisonnable de penser qu'une meilleure injection peut améliorer V_{TH} et SS.

Expérimentalement, l'efficacité de l'injection dans le transistor est caractérisée par les résistances de contacts (R_C). R_C prend en compte l'injection de charges à l'interface SCO/électrode mais aussi le transport de celles-ci à proximité des électrodes. L'origine de la résistance de contact peut être multiple. Une contribution intuitive à R_C est la barrière d'énergie à l'interface électrodes/SCO. Les charges doivent être injectées du niveau de Fermi du métal vers la LUMO du SCO pour un canal de type n et vers la HOMO pour un canal de type p. Comme vu précédemment, la jonction métal/SCO est soumise à la formation de dipôles et l'alignement des niveaux d'énergie suit rarement la règle de Schottky. Ainsi, il est difficile de prédire la barrière d'injection ou la résistance de contact à l'aide du travail de sortie des contacts et des niveaux HOMO/LUMO du SCO.

Pour une géométrie contacts hauts, le choix des électrodes source/drain aura une influence sur la résistance de contact essentiellement via la barrière d'énergie à l'interface. Pour une configuration contacts bas, la situation est plus complexe. La nature du contact influence non seulement la barrière d'énergie à l'interface mais aussi la croissance du SCO.

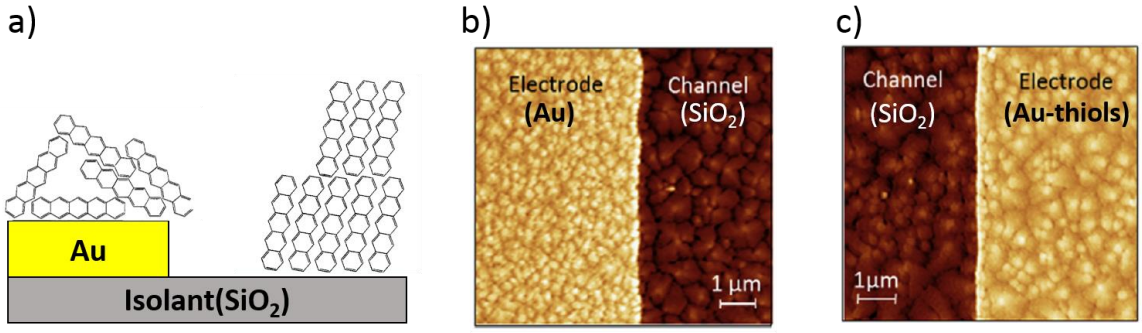


Figure 20 : a) représentation schématique de l'arrangement des molécules de pentacène sur l'électrode (Au) et dans le canal (SiO_2) ; b) images AFM correspondante de la couche de pentacène dans la région du contact c) images AFM pour une électrode modifié avec une molécule thiol– adapté de [35].

Les Figure 20 a) et b) illustrent bien le problème rencontré avec ce type de structure pour un semi-conducteur évaporé. L'énergie de surface de l'or, supérieure à celle de l'isolant, conduit à un SCO peu organisé et à une taille de grain plus faible que dans le canal. La densité de pièges associée aux joints de grain est donc plus importante au niveau des contacts. Cela entraine la formation de région de faibles mobilités à proximité des électrodes et donc l'apparition de fortes résistances de contacts.

La fonctionnalisation des électrodes par des SAMs à base thiols est un bon moyen de diminuer l'énergie de surface du métal et de favoriser une bonne organisation du SCO [85, 96]. Les figures 20 b) et c) montrent la morphologie du pentacène sur une électrode d'or nu et fonctionnalisé à l'aide d'une molécule thiolatée. La modification de la surface du métal permet effectivement d'obtenir une taille de grain supérieure et donc une densité de défauts plus faible. Cependant, la modification de surface va aussi changer le travail de sortie de l'électrode et faire varier la barrière d'injection [85]. En conséquence, l'amélioration de l'injection peut être d'origine morphologique et énergétique.

La réduction de la résistance de contact observée lors d'une fonctionnalisation est généralement corrélée avec une augmentation de la mobilité à effet de champ et une diminution de V_{TH} et SS. Dans certains cas [97, 95], l'évolution de ces paramètres est directement liée aux travaux de sortie de l'électrode et l'amélioration de l'injection est donc attribuée à un changement dans la barrière d'injection. Pour d'autres études [32, 35, 98], l'amélioration de l'injection (R_C) et des performances (μ_{FE}, V_{TH}, SS) est exclusivement attribuée à un changement de morphologie du semi-conducteur.

En résumé, pour une géométrie contacts bas, la résistance de contact est gouvernée par la barrière énergétique d'injection à l'interface mais aussi par la morphologie du semi-conducteur dans la région des contacts. Les contributions relatives de la morphologie et la barrière d'énergie vont dépendre du couple semi-conducteur/métal employé mais aussi de la méthode de dépôt du SCO employée (procédé en solution, évaporation).

b) Interface semi-conducteur organique /diélectrique

Comme vu précédemment (partie I), A), 2.a), les propriétés de surface de l'isolant de grille tel que la rugosité ou l'énergie de surface vont jouer un rôle clé dans la croissance du semi-conducteur et donc dans l'obtention d'une bonne cristallinité du film. Mise à part ces effets liés à la croissance, la présence du diélectrique va avoir un impact sur les performances du transistor dans la mesure où les charges sont transportées dans les premières couches moléculaires à

l'interface semi-conducteur/diélectrique [24]. La présence de pièges électroniques à cette interface aura donc un impact considérable sur les caractéristiques électriques du transistor (μ_{FE}, V_{TH}, SS et hystérésis [99]). La densité de pièges d'interface induite par le diélectrique est déterminée par sa chimie de surface et par sa polarisabilité.

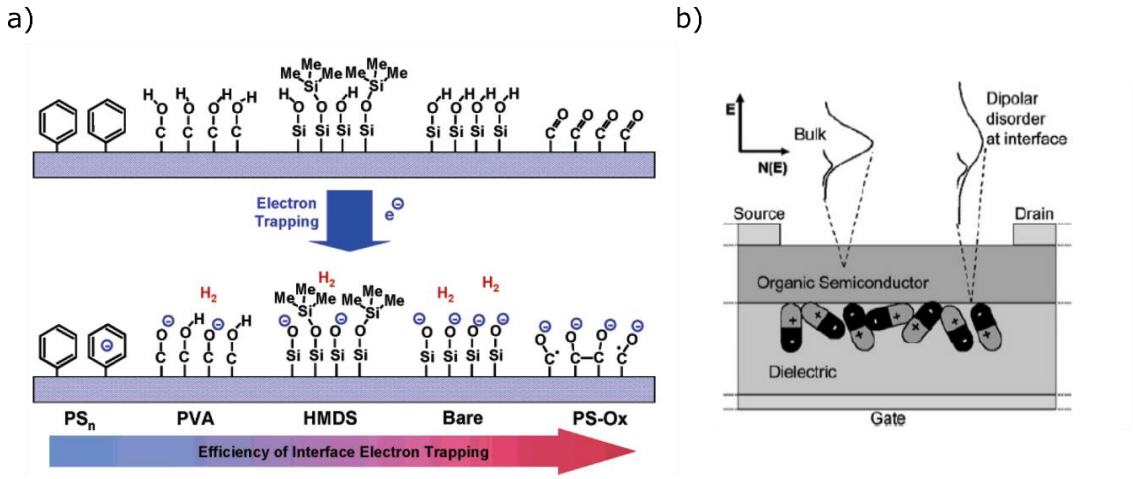


Figure 21 : a) De gauche à droite : groupement chimique de surface du polystyrène(PS), du poly(vinyl alcohol)(PVA), du dioxyde de silicium traité au HDMS et non traité et du PS qui traité au plasma O_2. Légende : l'efficacité du piégeage d'électron à l'interface augmente de droite à gauche. Extrait de [99] b) Densité d'états électroniques dans le volume du semi-conducteur et à l'interface isolant/semi-conducteur. Les dipôles présents dans le diélectrique mènent probablement à une augmentation du désordre énergétique dans le semi-conducteur juste à l'interface. Extrait de [100].

La surface du diélectrique présente effectivement des groupements chimiques de surface qui peuvent piéger les porteurs de charges à l'interface. De manière équivalente aux impuretés chimiques, l'apparition d'états pièges résulte de la différence de niveaux énergétiques entre les groupements de surface et le semi-conducteur. La Figure 21 a) présente les groupements chimiques capables de piéger les électrons. En raison de leur grande affinité électronique (LUMO basse), les groupements comportant de l'oxygène vont agir comme pièges à électrons. L'efficacité du piégeage de charge va dépendre de la nature de la surface mais aussi du choix du semi-conducteur [99]. Le positionnement de la LUMO du semi-conducteur organique par rapport à celle des groupements de surface va effectivement dicter la cinétique et la thermodynamique du phénomène de piégeage. Une modification de la surface peut être une solution pour diminuer la densité d'états pièges à l'interface et améliorer les performances du transistor[99]. Cependant, cette modification engendre aussi un changement de morphologie du semi-conducteur et il peut être difficile de décorréler l'impact de ces deux effets sur la densité de pièges.

La polarisabilité du diélectrique va elle aussi jouer sur la présence d'états pièges dans le semi-conducteur. La Figure 21 b) présente l'effet d'une importante polarisabilité sur le désordre dans le semi-conducteur. Il a été démontré que l'augmentation de la constante diélectrique (polarisabilité) de l'isolant est associée à une plus grande densité de pièges à l'interface semi-conducteurs/isolant [100]. L'explication est la suivante : on sait qu'une constante diélectrique élevée est due à la présence de dipôles permanents dans la structure chimique de l'isolant. Ainsi, les dipôles proches de l'interface vont interagir avec le semi-conducteur et induire une polarisation locale qui va modifier les niveaux énergétiques. La distribution aléatoire des dipôles va engendrer une dispersion des niveaux d'énergie dans le semi-conducteur. Autrement dit, une polarisabilité importante de l'isolant amène un désordre énergétique qui se traduit par un élargissement de la densité d'états aux abords de l'interface. Au niveau du transport de charges, cela se traduit par une réduction de la mobilité à effet de champs.

F) Stabilité électrique des OTFTs

Durant ces dernières années, beaucoup d'efforts ont été réalisés pour améliorer les performances des transistors organiques. En effet, la majorité des recherches effectuées depuis la fabrication du premier transistor organique [101], avait pour objectif d'obtenir des mobilités à effet de champs les plus grandes possible. A présent, les mobilités atteintes dépassent celles du silicium amorphe et ouvrent la voie à une potentielle commercialisation. Cela incite les chercheurs à se tourner vers d'autres problématiques indispensables à cette commercialisation : la stabilité du transistor lorsqu'il opère dans l'air ou lorsqu'il est soumis à une polarisation continue. Le dernier point, appelé stabilité électrique, est particulièrement important pour l'intégration d'OTFTs dans les circuits plus complexes tel qu'une matrice active adressant un pixel dans un écran. En effet, l'émission lumineuse du pixel est proportionnelle au courant délivré par le transistor de commande. Ainsi, un courant instable affectera probablement la qualité de l'affichage. Il est donc important de savoir comment mesurer ces instabilités électriques et de connaitre leurs origines pour essayer d'en minimiser les effets.
Les instabilités électriques se traduisent en effet par une évolution des caractéristiques électriques du transistor lorsque le transistor est soumis à une polarisation prolongée à V_{DS} et V_{GS} fixées. On observe souvent une diminution progressive du courant de drain (I_D) en fonction du temps de polarisation.

D'après l'équation (17), le courant I_D du transistor en est :

$$I_D = \frac{WC}{L}\mu(V_{GS} - V_{TH})V_{DS}$$

Pour des tensions V_{GS} et V_{DS} fixées, la variation du courant de drain peut donc être provoquée par un changement de la mobilité (μ), de la capacité surfacique de l'isolant (C) ou de la tension de seuil (V_{TH}). Les instabilités électriques peuvent aussi induire la modification d'autres paramétrés électriques tel que les courant I_G et I_{DOFF} [102], la pente sous le seuil [103] ou la résistance de contact [104].

Dans la littérature, plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer l'origine des instabilités :

I) Piégeage de charges et création dynamique de pièges dans le semi-conducteur organique[103].
II) Piégeage de charges aux interfaces SCO/isolant [105] et SCO/électrode source et drain [106].
III) Injection ou piégeage de charges dans l'isolant [107, 108].
IV) Formation de bipolarons dans le SCO [109].
V) Présence d'ions mobiles dans le SCO/isolant [110].

Nous aborderons dans un premier temps les différentes façons d'évaluer les instabilités électriques. Les mécanismes de ces instabilités seront traités dans une deuxième partie où ils seront discriminés en fonction de leur localisation (SCO, interfaces, isolant).

1. Mesure des instabilités électriques

Il existe trois différentes manières de mettre en évidence les instabilités électriques :

I) La mesure de l'hystérésis (Figure 22, a).
II) La polarisation constante (Figure 22, b) : stress électrique du transistor par l'application prolongée de tensions de polarisation V_{DS} et V_{GS} constantes. Mesure continue du courant I_D.
III) Le « gate bias stress » (Figure 22, c) : stress électrique du transistor par l'application prolongée d'une tension V_{GS} et d'une tension $V_{DS} = 0$. Mesure de la caractéristique de transfert pour différents temps de stress.

I) La mesure de l'hystérésis est le moyen le plus rapide pour tester la stabilité électrique d'un transistor. Le phénomène d'hystérésis apparaît lors d'une mesure de transfert cyclique du transistor. Il se traduit par une différence de tension de seuil et donc de courant de drain entre le balayage allé et retour de la tension grille de grille V_{GS}. ΔV_{hyst} correspond alors à la différence

des tensions de seuil entre les balayages aller et retour. Il est cependant difficile de comparer les valeurs trouvées de la littérature car ΔV_{hyst} dépend entre autres de la vitesse de balayage, du pas utilisé et de la gamme des tensions sondées. On parlera d'hystérésis inverse lorsque le courant de drain, au le balayage retour, est plus important qu'à l'aller. Dans ce cas, la valeur ΔV_{hyst} sera affectée d'un signe négatif. Le phénomène d'hystérésis est la plupart du temps attribué à des effets de polarisation, de piégeage de charges et de migration d'ions dans le SCO, à l'interface SCO/isolant ou dans l'isolant [110].

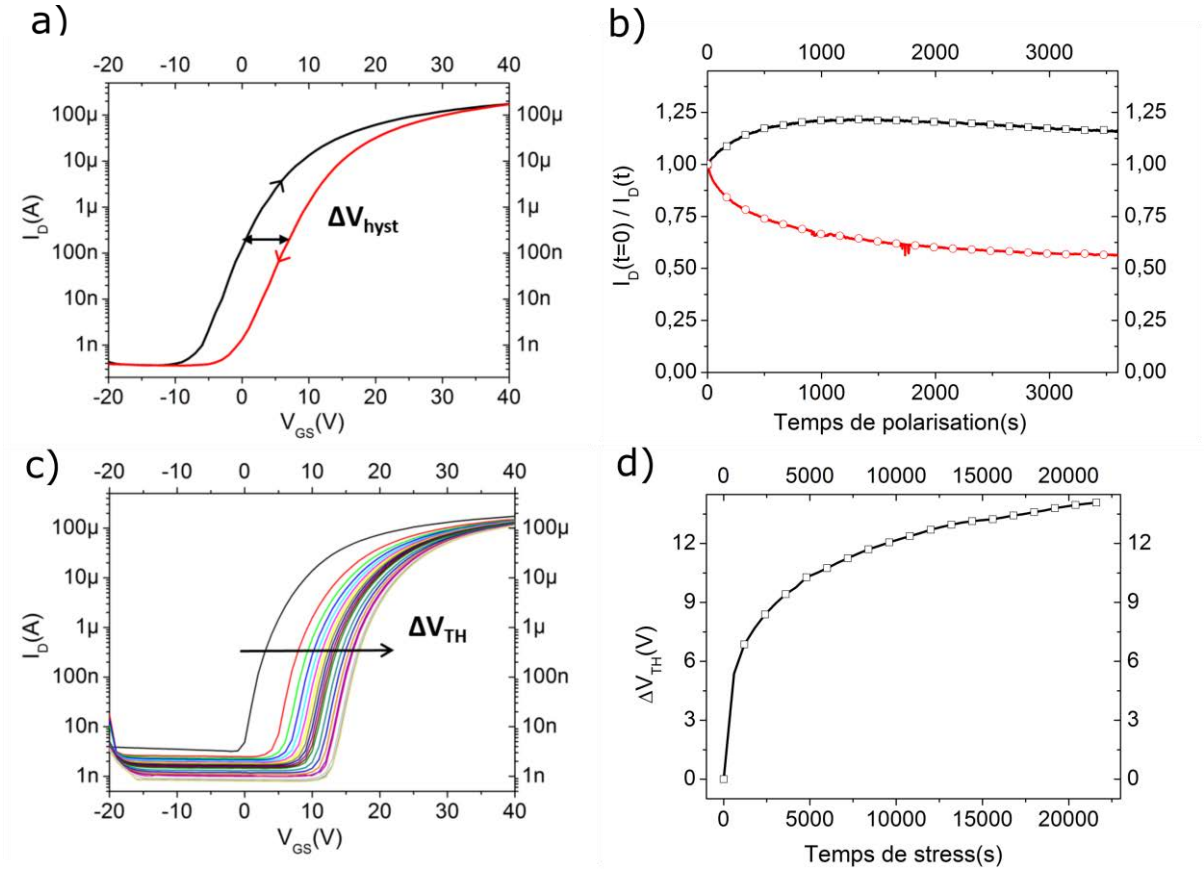


Figure 22 : a) Mesure d'hystérésis, b) polarisation constante : évolution normalisée de I_D (ratio I_D initial/ I_D à un instant t) en fonction du temps de polarisation pour deux différents cas hypothétiques (courbes rouge et noir) c) gate bias stress : mesure de la caractéristique de transfert pour différents temps de stress. ΔV_{TH} correspond au décalage de la tension de seuil. d) décalage de la tension ΔV_{TH} associée à c) en fonction du temps de stress.

II) La polarisation constante correspond à la mesure du courant I_D en fonction du temps de stress pour des valeurs de tension fixes V_{GS} et V_{DS}. Le cas le plus généralement observé est une décroissance du courant I_D au cours du stress (courbe rouge, Figure 22, b). Dans cette situation le courant peut être modélisé à l'aide du modèle d'ajustement suivant [111] :

$$I_D(t) = exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)^{\beta} \quad (26)$$

Avec τ la constante de temps de piégeage et β la largeur de la distribution de pièges impliqués. Lorsque le courant I_D augmente avec le temps de polarisation (courbe noir, Figure 22, b), l'ajustement des courbes est réalisé avec un modèle composé d'une somme de fonctions d'exponentielles[112]. Cette augmentation de courant peut être due à l'alignement de dipôles dans l'isolant [113] ou à une diminution de la résistance de contact au cours du stress [114].

III) Le gate bias stress consiste (Figure 22, c) à suivre l'évolution temporelle de la caractéristique de transfert lorsque le transistor est soumis à une polarisation V_{GS} prolongée. Le décalage de la tension de seuil ΔV_{TH} en fonction du temps de stress (Figure 22, d) peut nous donner des informations sur les mécanismes et la localisation des instabilités. Lorsque le mécanisme prédominant est la création de pièges (redistribution de charges) dans le semi-conducteur, $\Delta V_{TH}(t)$ suit la loi suivante [115] :

$$\Delta V_{TH}(t) = (\Delta V_{TH\infty} - \Delta V_{THo}) \left(1 - exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)^{\beta}\right) \quad (27)$$

Avec τ la constante des temps de piégeage, β la largeur de la distribution de pièges. Dans le cas où les instabilités électriques proviennent plutôt d'un phénomène de piégeage dans l'isolant ou à l'interface isolant/SCO, $\Delta V_{TH}(t)$ obéît à la loi suivante [116] :

$$\Delta V_{TH}(t) = r_d \, log\left(1 + \frac{t}{t_0}\right) \quad (28)$$

Avec t_0 la constante des temps de piégeage r_d la densité de pièges dans l'isolant.

2. Localisation des instabilités et mécanismes associés

Comme indiqué précédemment les instabilités peuvent venir du SCO, de l'isolant et des interfaces SCO/isolant et SCO/électrodes source et drain.

a) Instabilités électriques provenant du semi-conducteur organique

Dans le semi-conducteur organique, les instabilités électriques peuvent être dues :

I) À une dégradation réversible de la structure du semi-conducteur sous l'effet d'un fort champ électrique (création dynamique de pièges électroniques) [117].

II) À un piégeage de charges dans des niveaux localisés préexistants [103].

III) À la formation d'une paire de polarons (bipolarons) très peu mobiles [109].

I) Les champs intenses dans le transistor peuvent effectivement mener à la dégradation de la structure du SCO (rupture de liaisons par exemple) avec la formation de nouveaux états électroniques peu profonds. Ces nouveaux états agissent comme pièges et donnent lieu à un décalage de la tension de seuil mais aussi à une diminution de la mobilité effective. Au niveau du gate bias stress, cela se traduit par un changement de forme de la caractéristique de transfert.

II) Le deuxième mécanisme est le piégeage de charges dans des états pièges déjà existants. La densité de charges piégée (états profonds) forme une distribution de charges qui va écranter le champ électrique de grille V_{GS}. Lors d'une polarisation constante, la décroissance du courant est donc provoquée par une diminution de l'effet de champ. Pour le gate bias stress, lorsque que le champ de grille surpasse l'écrantage électrostatique, les caractéristiques du transistor sont similaires à celles obtenues avant le stress. Autrement dit, ce mécanisme donne lieu à un décalage de la tension de seuil sans dégradation de la mobilité. À noter, que le décalage de la tension de seuil est de même signe que la tension V_{GS} appliqué pendant le stress.

III) Le troisième mécanisme, proposé par Salleo et Street [109], est la formation de bipolarons de très faible mobilité. La formation de ces paires de polaron appauvrit le canal d'accumulation en charges mobiles causant une diminution du courant.

En principe, les trois mécanismes coexistent et il est difficile de savoir lequel prédomine. Pour diminuer les instabilités électriques liées au semi-conducteur, on comprend bien que la morphologie et la cristallinité du semi-conducteur vont être déterminantes. En effet, la majorité du désordre et des pièges électroniques se concentre aux niveaux des joints de grain. L'influence de la taille des grains et de la cristallinité sur la stabilité a déjà été étudiée [118, 119]. Il a été montré qu'une augmentation de la taille du grain conduit à un plus petit décalage de la tension de seuil du à phénomène de piégeage moins important dans les joints de grains.

b) Instabilités électriques provenant de l'isolant et de l'interface isolant/SCO

Deux phénomènes dus à l'isolant peuvent être à l'origine des instabilités électriques dans le transistor. Le premier est l'injection et le piégeage de charges dans le volume de l'isolant [107]. De la même manière que pour le semi-conducteur, le champ de grille V_{GS} est écranté par la distribution de charges piégées conduisant à une diminution de l'effet de champ.
Le deuxième phénomène peut se produire lorsque l'isolant possède des dipôles. L'application d'un champ de grille V_{GS} prolongée conduit à un alignement des dipôles et donc à une augmentation de la capacité du diélectrique. L'exemple typique est celui des transistors à bases

de parylène [113]. Lors d'une polarisation constante, on observe une augmentation du courant de drain provoquée par un effet de champ augmenté. Pour le gate bias stress, le décalage de la tension de seuil est de signe opposé à V_{GS}. Fukuda et al. [112] ont réussi à supprimer les instabilités à l'aide de deux couches isolantes combinant les deux phénomènes décrits précédemment.

Le piégeage à l'interface isolant-semi-conducteur peut aussi donner lieu à des instabilités. Néanmoins, il est très difficile de déterminer la contribution de cette l'interface dans la stabilité électrique. Pour une géométrie grille basse/contacts bas, le semi-conducteur est déposé sur l'isolant. Une façon d'améliorer la stabilité est de réduire les défauts d'interface par une fonctionnalisation de surface de l'isolant [120, 121]. Cependant changer les propriétés de surface de l'isolant influence aussi la croissance du semi-conducteur. Ainsi, il est difficile de savoir si le changement de stabilité est lié à une diminution du piégeage à l'interface ou dans le volume du SCO. Dans le cas où l'isolant est déposé sur le semi-conducteur (grille haute/contacts bas), la situation est similaire. En effet, changer l'isolant aura un impact sur le piégeage à l'interface mais aussi dans le volume de l'isolant et il sera difficile de distinguer chacune des contributions.

c) Instabilités électriques provenant de l'interface SCO/métal

Dans la littérature, peu d'études traitent de l'influence des contacts source/drain sur la stabilité électrique du transistor [104, 122, 123, 124]. Ces études ont été réalisées pour des transistors en configuration grille basse/contact haut. Elles ont mis en évidence une augmentation de la résistance de contact pendant le stress électrique. Ainsi, la décroissance du courant de drain lors d'une polarisation constante vient, d'une part de la variation de la résistance du canal et d'autre part du changement de la résistance de contact. Richard et Sirringhaus [122] ont présumés que la dégradation des contacts était reliée à l'accumulation de charges piégées à l'interface, empêchant plus de charges d'être injectées. En outre, il a été rapporté que la variation de la tension de seuil et de la résistance de contact pendant le stress électrique dépendent du métal utilisé [123]. Une plus grande variation de la résistance de contact suggère ainsi une densité de pièges plus importante dans la région des contacts.

G) Analyse du besoin pour le transistor organique

Qu'il soit fabriqué par des procédés d'impression ou des procédés classiques, le transistor doit montrer un niveau de performance minimum en fonction de l'application visée. Dans les circuits, le transistor peut avoir deux fonctions majeures : il peut être utilisé en tant que sources

de courant ou en tant que commutateur. Dans le premier cas, le transistor fonctionne en mode statique (tension de polarisation constante) et les exigences sont les suivantes :

- Le courant I_D délivré par le transistor doit être important.
- Le courant délivré par le transistor ne doit pas varier dans le temps lorsqu'il est soumis à une polarisation continue.
- Le régime linéaire de fonctionnement doit être stable.

Ainsi, une forte mobilité à effet de champ et une bonne stabilité électrique sont requises. Dans le cas d'un commutateur, les exigences sont différentes dans la mesure où le transistor opère de manière dynamique avec une sollicitation en fréquence :

- Le temps de réponse du transistor alimenté en tension doit être faible.
- La différence de résistance du transistor entre l'état « off » et « on » doit être la plus grande possible (R_{DS} extrait sur les caractéristiques de sortie).
- De haute fréquence pour couvrir un champ d'application le plus large possible.
- Le transistor doit montrer une stabilité électrique en fréquence.

En conséquence, par rapport à l'application commutateur, le transistor devra montrer en plus une bonne pente sous le seuil (temps de réponse). En outre, de nombreux dispositifs comportant des circuits organiques sont destinés à des applications portatives. On comprend bien que les tensions de fonctionnement des circuits imprimés, généralement situées entre 20 et 60 V [125], sont incompatibles avec l'aspect portatif. Il est donc nécessaire d'obtenir des faibles tensions de travail qui vont en outre réduire la consommation énergétique des circuits.

Une autre façon de minimiser la consommation consiste à utiliser la technologie CMOS (Complementary Metal-Oxide-Semiconductor) pour la réalisation de circuits électroniques. La majorité des circuits intégrés modernes sont effectivement basés sur cette technologie qui est la combinaison d'un transistor de type n et type p de caractéristiques électriques équivalentes. Le transistor de type n, jusqu'alors moins étudié, possède des performances et stabilités électriques inférieures à son homologue de type p. Par conséquent, il est nécessaire d'améliorer et de développer les transistors de type n. Cela passera inévitablement par une compréhension des mécanismes de conduction et de stabilité électrique qui vont être dépendant de la structure du transistor et de la nature des matériaux qui le composent.

Pour résumer, les besoins spécifiques peuvent être définis de la manière suivante :

- Une étude approfondie du transistor organique pour une meilleure compréhension de l'impact des matériaux et interfaces sur les performances et de la stabilité électrique.
- Le développement des transistors de type n performants et stables indispensables pour la réalisation de circuits complémentaires à basse consommation.

III) Procédés d'impression

A) Introduction

L'impression consiste à déposer une encre liquide, contenant un composé solide. Les matériaux à imprimer sont solubilisés (molécules/polymères) ou dispersés (nanoparticules) dans un solvant et la couche solide est formée par évaporation de celui-ci.

L'impression est donc une technique de fabrication additive ou le motif est directement déposé sur le substrat. Elle permet de s'affranchir en effet des photolithographies (réduction du nombre d'étapes, économies de résine et de masques) et des évaporations coûteuses en imprimant les motifs directement sur le substrat (souple ou non). De manière plus importante, elle semblerait avoir un potentiel de forte productivité pour le développement d'une électronique à très bas coûts. Le développement de procédés en solution sur support souple offre effectivement la possibilité d'utiliser les procédés Roll to Roll (R2R) pour la production en masse de circuits sur grande surface. Dans l'idéal, l'électronique imprimée pourrait tirer parti des techniques d'impression matures hautement productives utilisées dans l'industrie de l'impression conventionnelle. Ces procédés utilisés dans l'imprimerie atteignent des vitesses de production de l'ordre de 15 m/s (900 m/min) pour l'impression offset et à gravure [126]. Ces vitesses sont bien évidemment utopiques et il sera difficile de reproduire des vitesses équivalentes, d'autant plus que les circuits électroniques sont composés de plusieurs couches. L'état de l'art actuel de circuits fabriqués par impression en R2R est en effet encore très en dessous de ces valeurs, malgré d'importantes recherches réalisées ces dernières années. En 2007, Huebler et al. [127] ont réalisé des oscillateurs en anneau à 7 étages à une vitesse de 60 m/min, par combinaison de trois différentes méthodes d'impression. Plus tard, en 2010, Hambsh et al. [128] ont rapporté la fabrication d'un lot de 50 000 transistors organiques avec un rendement de 75% et une vitesse de 30 m/min. Enfin Noh et al. [129] ont démontré la réalisation de convertisseurs analogiques par R2R avec une vitesse de 10 m/min. Alors que ces publications représentent un progrès significatif vers une électronique de masse à bas coûts, beaucoup de problèmes liés à la

formulation des encres et aux vitesses importantes subsistent. Les faibles résolutions (> 40 µm), combinées aux faibles mobilités (μ_{FE} < 0.04 $cm^2/V.s$ [130]) et aux épaisseurs de diélectrique trop importantes conduisent à de piètres performances de circuits. On peut citer l'exemple des oscillateurs en anneau qui opèrent à des fréquences de fonctionnement allant de 1 à 300 Hz pour des tensions de travail de l'ordre de 50-100 V [127, 128, 131].

D'autre part, généralement considérés comme coûteux, les procédés de fabrication sous vide utilisant le R2R semblerait contre toute attente être plus adaptés à réduire les coûts de production que son homologue en impression. En effet la définition d'électrodes de métal à grande vitesse et l'évaporation sous vide en continu sont des procédés industriellement maitrisés. Ainsi les vitesses de fabrication de métal sur substrat plastique surpassent l'impression R2R, pouvant atteindrent 200 m/min avec des résolution limite de 30 µm [132]. De plus, les performances des transistors et circuits obtenus sont bien supérieures, avec des mobilités à effet de champ et des fréquences d'oscillateur en anneau allant jusqu'à 1 $cm^2/V.s$ et 2 kHz respectivement [132].

Par conséquent, je pense que les procédés d'impression ne seraient donc pas destinés à fabriquer des transistors par R2R pour une production de masse. D'une part parce que la production R2R sous vide serait plus compétitive grâce à des procédés de fabrication déjà maîtriser industriellement. Et d'autre part parce que l'électronique du silicium (circuits) est loin d'être remplacée à court terme pour les applications commercialisées en masse, même pour les basses fréquences. Les circuits de silicium, fabriqués par million, sont effectivement très compétitifs et bénéficient d'une technologie mature et maîtrisée dans l'industrie. De plus les sommes astronomiques investies dans les usines de fabrication sont en générale un frein supplémentaire au développement en masse des technologies émergentes. En conséquence, les procédés d'impression seraient plutôt appelés à être utilisés pour la production de petite séries par des PME voulant incorporer de l'électronique bas coût dans leurs produits par exemple. En effet les budgets recherchent et développement des PME ne sont pas adaptés aux coûts de fonctionnement des salles blanches et des procédés sous vide nécessaires aux techniques classiques de fabrication. Par ailleurs, les prix demandés par les centrales de microélectroniques (ST Microelectronics/CEA) pour le développement et la production de petites séries de circuits sont exorbitants. Ainsi une plateforme d'impression à l'échelle pilote en R2R pourrait amplement répondre à leurs besoins de petites productions tout en respectant les budgets. En particulier, la technique d'impression à jet d'encre semblerait adaptée aux PME. En effet, le majeur avantage de ce procédé par rapport aux autres techniques d'impression est la possibilité

de changer ou ajuster le design des circuits imprimés sur ordinateur. Ainsi le changement onéreux des rouleaux d'impression en technologie R2R pour chaque design ne serait pas une problématique pour la PME.

Cependant, de nombreux challenges et problèmes émergent lors de la réalisation de transistors par impression à jet d'encre et une attention particulière doit être portée à : I) l'ordre de dépôt des couches ; II) la morphologie et de l'épaisseur des couches et III) la résolution et la précision d'alignement des motifs imprimés.

I) L'ordre de dépôt des différentes couches va être déterminé par la compatibilité des solvants des divers matériaux. Le choix du solvant pour chaque couche est effectivement critique afin d'éviter la dissolution 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.

En pratique, les aspects II) et III) constituent les principaux défis pour l'obtention de transistor imprimé performants :

II) L'épaisseur du diélectrique va dicter la tension de fonctionnement du transistor et des circuits. Ainsi les épaisseurs importantes obtenues par impression sont un facteur limitant pour l'obtention de circuit peut consommateur en énergie. D'intenses recherches sont menées dans les laboratoires pour diminuer les tensions de fonctionnement (V_{TH}, V_{DS}). Récemment, des transistors fabriqués entièrement par impression à jet d'encre fonctionnant à des tensions (V_{TH}, V_{DS}) inférieur à 3V ont été rapportés [133].

III) De leur côté, les faibles résolutions et précisions d'alignement des électrodes imprimées limitent la densité d'intégration. De manière plus importante, elles vont limiter la fréquence de fonctionnement des circuits. En effet la fréquence de transition idéale d'un transistor est définie de la manière suivante :

$$f_T \sim \frac{\mu V_{DS}}{2\pi L(L + 2L_C)} \quad (29)$$

Avec μ la mobilité à effet de champ, V_{DS} la tension entre le drain et la source, L la longueur de canal et L_C la longueur de recouvrement entre les électrodes drain/source et la grille. En conséquence, la fréquence va donc être limitée par la précision d'alignement mais aussi par :

- La résolution latérale (pour une ligne). Les recouvrements importants (L_C) entre les électrodes source/drain et la grille induisent des capacités parasites qui limitent la vitesse de basculement.
- la résolution inter-motifs (entre deux lignes/électrodes) via la longueur du canal L.

L'amélioration de la résolution nécessiterait un travail sur la technologie d'impression ou sur la formulation des encres, thématiques qui ne font pas l'objet de cette thèse. Dans un premier temps, nous présenterons les deux grandes catégories d'impression à jet d'encre utilisées pour la fabrication de transistors. Nous nous focaliserons ensuite sur l'impression à jet à d'encre. Les étapes clés du procédé seront présentées, de l'éjection à la formation du film.

B) Les différentes types d'impression

Les technologies d'impression peuvent être divisées en deux grandes catégories : les techniques avec contact pour lesquelles le rouleau (ou la plaque) d'impression touche directement le substrat (gravure, flexographie, sérigraphie…). D'autre part il y a les techniques d'impression de non-contact ou le substrat entre uniquement en contact avec l'encre (impression à jet d'encre, xérographie…)

1. *Techniques d'impression avec contact*

L'avantage majeur de ces techniques est la compatibilité avec les procédés continus en rouleau (R2R). Les vitesses d'impression importantes combinées aux grandes surfaces offrent en effet la possibilité d'une production de masse à très bas coûts. Cependant le contact direct et la grande vitesse d'impression induisent des limitations en termes de résolution et d'épaisseur des motifs imprimés. Quelques exemples de techniques d'impression avec contact utilisé pour la fabrication de transistors organiques sont brièvement exposés ci-dessous.

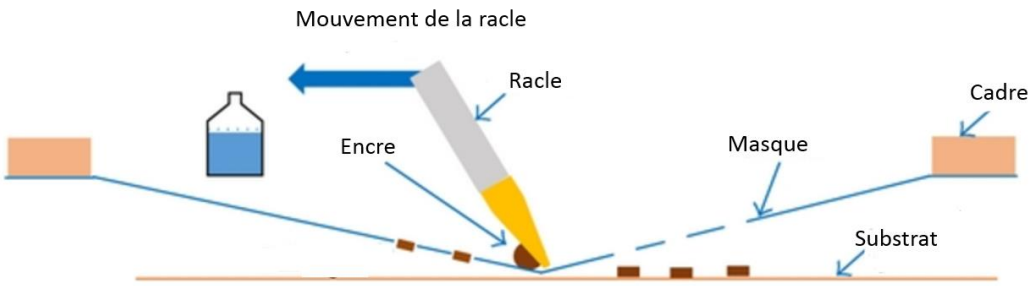


Figure 23 : Principe de la technique d'impression par sérigraphie – adapté de [134].

La sérigraphie, présentée en Figure 23, est une technique d'impression qui reprend le principe du pochoir. Pour former le motif, l'encre est transférée à travers un masque à l'aide d'une racle. L'avantage de cette méthode est la simplicité du procédé qui ne requière pas d'équipements complexes. De plus, le volume de production peut être augmenté en utilisant un procédé R2R. Cependant, le majeur problème de cette méthode est que l'épaisseur du motif déposé est directement reliée à l'épaisseur du masque. Ainsi, cette méthode mène à des couches relativement épaisses (> 5 µm) et à des résolutions de pistes assez faibles (> 50 µm). Récemment, des transistors et circuits entièrement déposés par sérigraphie ont été démontrés [135, 125], avec des mobilités à effet de champ allant jusqu'à 1.5 $cm^2/V.s$ [125]. Cependant, les tensions de fonctionnement des circuits reste trop grandes (V_{TH} = 40V [135] et 60V [125]) en raison d'épaisseurs de diélectrique trop importantes.

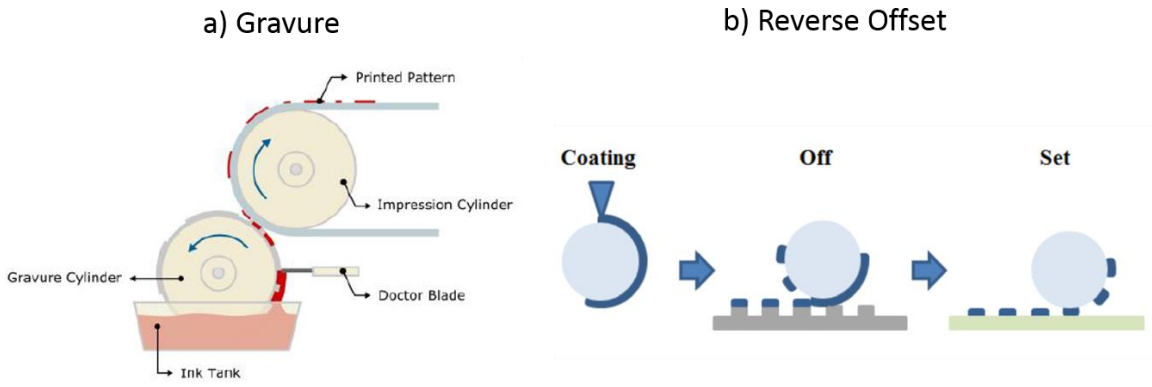


Figure 24 : Principe des techniques d'impression R2R : a) Gravure, b) « reverse offset ».

L'impression par *gravure,* dont le principe est présenté en Figure 24 a), a récemment fait l'objet de nombreuses publications pour la fabrication de transistors organique [136, 137, 138]. Par rapport aux autres procédés d'impression, la gravure offre les cadences de production les plus élevées. La résolution inter-motifs (longueurs de canal > 50 µm) reste cependant une limitation pour l'obtention de transistors et de circuits performants.

L'impression « reverse offset » est une technique d'impression récemment développée [139] et dérivée de l'impression « gravure offset ». Le principe est représenté en Figure 24 b). Cette méthode présente des hautes résolutions de pistes (≈ 5 µm) et permet donc d'obtenir une densité d'intégration importante. En développant une nouvelle encre d'argent, Fukuda et al. [140] ont démontré la fabrication de transistors organique possédant des longueurs de canal allant de 0,6 à 100 µm. L'inconvénient majeur de cette technique réside dans la nécessité de formuler des encres spécifiques. En outre la complexité et le prix élevé des équipements limitent encore le développement de cette méthode d'impression pour la fabrication de transistors.

2. Techniques d'impression sans contact

Pour ces techniques, l'absence de contact entre le rouleau d'impression et le substrat minimisent les risques d'endommagement et de contamination du dispositif. Parmi les procédés d'impression sans contact, l'impression à jet d'encre est la technique la plus populaire. En terme de résolution, l'impression à jet d'encre classique montre des résolutions de ligne (> 20 µm) comparable aux procédés avec contacts (excepté reverse offset). Avec une formulation appropriée, l'impression à jet d'encre permet d'obtenir des longueurs de canal inférieures à 0,5 µm par des méthodes d'auto-alignement [141,142]. D'autre part, elle permet de déposer des couches plus fines (> 100 nm) mais moins uniformes en raison des flux de solution induits durant le séchage.

Le désavantage majeur de l'impression à jet d'encre est la cadence de production qui est très inférieure à celle des procédés avec contact. La productivité peut être néanmoins améliorée en en augmentant le nombre de buses et la vitesse des têtes d'impression ou en installant plusieurs têtes en parallèle.

A l'inverse, l'impression à jet d'encre possède un avantage indéniable par rapport aux techniques d'impression avec contact ou aux procédés de photolithographie : la grande flexibilité au niveau du design. Il est en effet possible de changer le design du motif à imprimer sur un ordinateur sans avoir à fabriquer physiquement le masque (photolithographie) ou le rouleau d'impression. Le motif à imprimer est contenu dans un fichier informatique, rapidement modifiable suivant le design de la structure. Cet attribut en fait un outil parfait pour la recherche où le temps requis entre le design et la réalisation du circuit est considérablement réduit. Dans l'industrie, cette technique serait plutôt destinée à fabriquer de circuits simples avec une production en petit lots.

C) L'impression à jet d'encre : de l'éjection à la formation du film

La Figure 25 présente une classification des technologies d'impression à jet d'encres existantes. L'impression à jet d'encre comporte deux types d'éjections, le jet continu et le jet « gouttes à la demande ». Historiquement, l'impression à jet d'encre continu est la première à être commercialisée. L'appellation "continu" fait référence à la formation continue de gouttes. Les gouttes destinées à être imprimées sont chargées et déviées à l'aide d'un champ électrostatique.

Les gouttes non chargées sont pour leur part collectées et envoyées dans un système de recirculation pour être réutilisées.

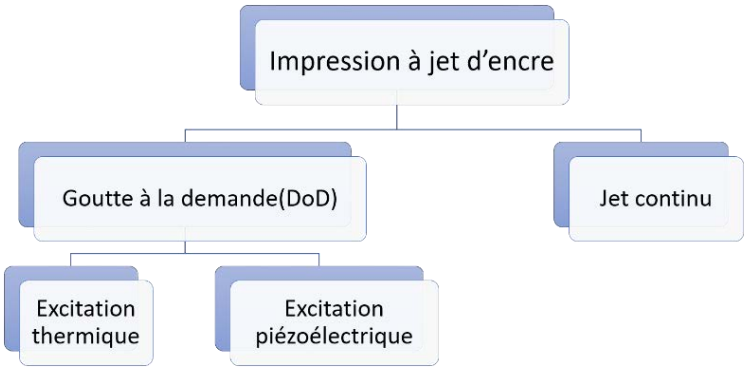


Figure 25 : Les différentes technologies d'impression à jet d'encre.

1. Technologie goutte à la demande(DoD)

Contrairement au jet continu qui n'utilise qu'une faible partie des gouttes émises, cette technologie génère uniquement des gouttes nécessaires à l'impression du motif. Ceci élimine le besoin d'un système supplémentaire pour la capture et le recyclage des gouttes non-utilisées. Le principe de fonctionnement est basé sur la création d'une onde de pression dans un micro volume, entrainant l'expulsion d'une goutte à travers un trou (buse/orifice). L'onde de pression est générée à l'aide d'une impulsion électrique exercée sur un actionneur. La Figure 26 présente les deux technologies communément utilisées pour produire l'onde de pression.

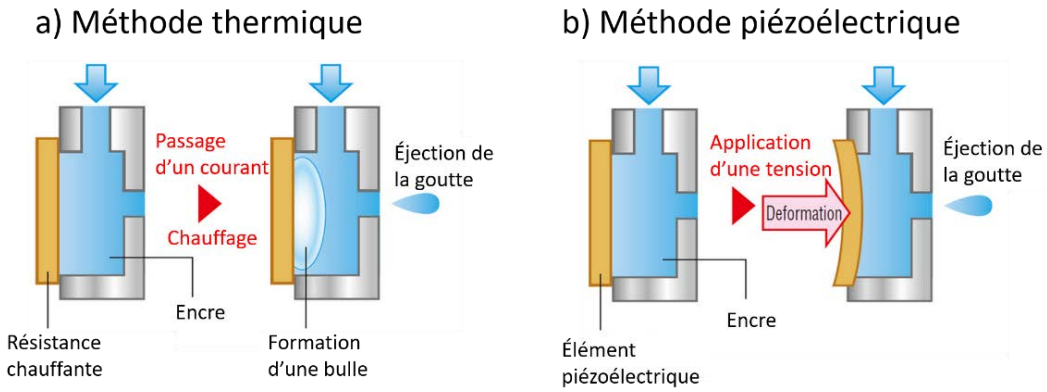


Figure 26 : Illustration du principe de l'impression par : a) jet thermique, b) jet piézoélectrique - adapté de [143].

Pour *l'impression à jet thermique* (Figure 26 b), l'actionneur est une résistance chauffante dont le principe de fonctionnement est basé sur l'effet joule. Une impulsion de courant, appliquée à la résistance, provoque l'échauffement de l'encre en contact avec celle-ci. La vaporisation du solvant de l'encre donne ainsi naissance à une bulle, responsable de l'éjection de la goutte. Cette technique possède deux inconvénients majeurs : 1) la gamme de fluides imprimables est

limitée par la stabilité thermique de l'encre, et 2) Les buses sont facilement colmatées par le contenu solide de l'encre lorsque le solvant s'évapore.

L'impression à jet d'encre piézoélectrique est la technique d'impression type "goutte à la demande" la plus répandue. Le principe de cette méthode est illustré en Figure 26 b). Pour ce système, la déformation mécanique d'un cristal piézoélectrique induite par l'application d'un champ électrique, provoque l'éjection de la goutte. Plus précisément, la variation volumique due à la déformation produit un gradient de pression dans le fluide, à l'origine de la formation de la goutte au niveau de la buse. Lors de la relaxation, l'élément piézoélectrique reprend ensuite sa forme initiale, provoquant une dépression dans la chambre. Cette dépression entraine ainsi la séparation de la goutte formée. Par rapport à son homologue thermique, la tête piézoélectrique est moins limitée pour la gamme d'encres imprimables. En outre, pour un diamètre de buse donné, cette méthode offre la possibilité d'ajuster le volume de la goutte en faisant varier l'amplitude de la tension appliquée à l'élément piézoélectrique (tension d'actuation).

2. Les étapes clés de l'impression à jet d'encre

Au cours de cette thèse, l'imprimante utilisée (Ceraprinter X-serie) fonctionnait sur le principe piézoélectrique. Ainsi nous allons décrire les étapes clés de ce procédé, présentées en Figure 27 a).

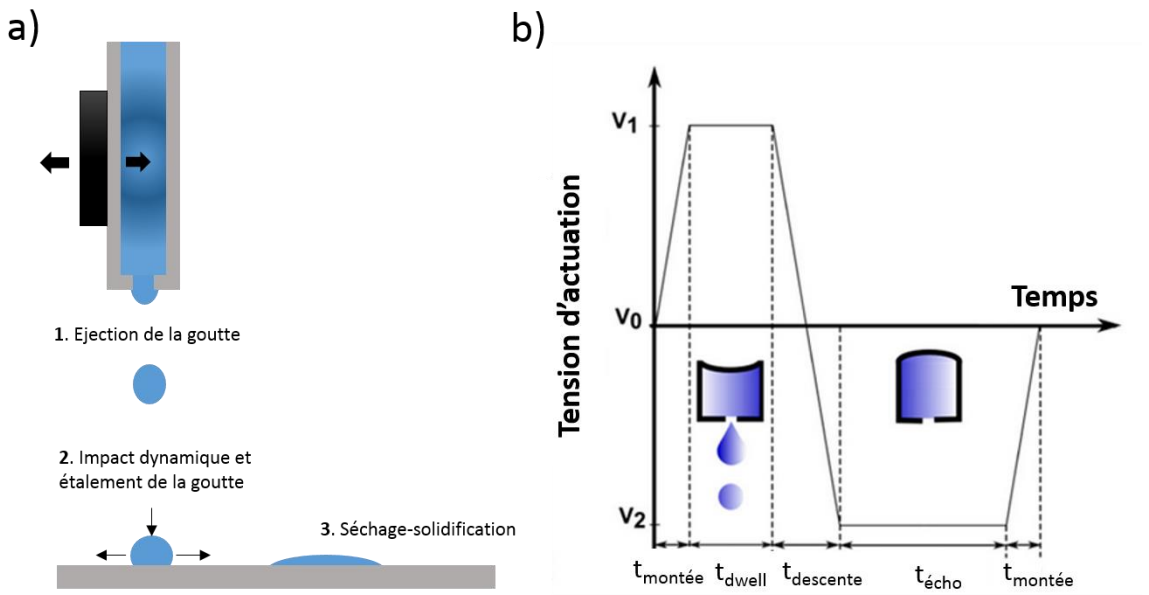


Figure 27 : a) étapes clés du procédé d'impression à jet d'encre piézoélectrique, b) forme typique du signal de la tension appliquée à l'élément piézoélectrique pour la formation d'une goutte : évolution de la tension d'actuation en fonction du temps.

Comme décrit précédemment, l'impression à jet d'encre consiste à éjecter une encre liquide, contenant un composé solide à déposer. Le processus d'impression peut se décomposer en trois étapes : 1. Formation et éjection de la goutte, 2. Interaction de la goutte avec le substrat lors de l'impact, et 3. Séchage de la goutte et formation de la couche solide. La compréhension de chacune des étapes est importante pour pouvoir contrôler et améliorer le procédé d'impression.

a) Ejection de la goutte

La qualité d'éjection d'une goutte est gouvernée par la forme du signal appliqué à l'élément piézoélectrique mais aussi par les propriétés physico-chimiques de l'encre telle que la viscosité, la tension de surface ou encore la densité.

(1) Forme du signal temporelle de la tension d'actuation

La génération d'une goutte est contrôlée par une impulsion de tension caractérisée par plusieurs amplitudes et durées. Ainsi, l'évolution temporelle de la tension d'actuation peut prendre des formes complexes selon les propriétés du fluide [144]. Cette forme permet de contrôler la taille et la vitesse des gouttes. La Figure 27 b) présente une forme de signal typique de la tension d'actuation utilisée tout au long de notre étude. La forme de ce signal correspond à la génération d'une goutte et peut être divisée en quatre phases :
La goutte est formée lors de la première phase pour une tension d'actuation positive sur une durée ($t_{montée}$+ t_{dwell}). Lorsque la tension diminue ($t_{descente}$), la goutte se sépare et commence à tomber. La troisième phase d'amplitude négative ($t_{écho}$) génère un effet d'aspiration juste après l'éjection qui repousse le volume d'encre additionnelle vers la buse. Enfin la tension revient à sa valeur d'origine ce qui induit la relaxation de l'élément piézoélectrique. Il est important de remarquer que les temps de montée et de descente devraient être gardés les plus faibles possibles pour ne pas perturber la formation de la goutte et éviter des volumes trop importants. La forme du signal va influer sur la fréquence maximale d'éjection et sur la répétabilité de la formation des gouttes.

L'optimisation de la forme du signal est cruciale pour obtenir une bonne précision dans la définition des motifs imprimés. Pour obtenir une éjection stable, la fréquence, les temps et les amplitudes du signal doivent être ajustées. La Figure 28 présente l'éjection de gouttes pour différentes tensions d'actuation. La situation a) correspond à une éjection stable. Lorsque la tension d'actuation dépasse une valeur critique, une éjection instable se produit (b et c). La

situation b) montre une goutte principale et une goutte secondaire dite « satellite ». Il a été montré [145] que les gouttes satellites peuvent ne pas tomber dans le même axe que les gouttes principales et peuvent donc engendrer une mauvaise définition des motifs . Pour les transistors, ce type d'instabilités peut être à l'origine de courts-circuits via une mauvaise définition des électrodes source et drain. Il est donc critique d'optimiser la forme du signal avant de passer à l'étape d'impression des motifs.

Figure 28 : éjection de gouttes d'encre d'argent (ANP 40LT15C) à 1 kHz pour différentes tension d'actuation : a) 50V, b) 60V, c) 70V.

(2) Exigences au niveau de l'encre

Les propriétés physico-chimiques des encres ont une forte influence sur le comportement de l'éjection. Une mauvaise formulation d'encre peut mener à une éjection instable. Par exemple, lors de l'impression d'une encre hautement visqueuse ou de poids moléculaire élevé (> 500 kDa pour une encre polymère), la goutte formée va être suivie d'un long filament [146]. Ce filament peut induire des gouttes satellites et dégrader ainsi la définition des motifs. D'autre part, une encre mal formulée peut aussi provoquer le colmatage des buses entrainant un éjection non reproductible et donc pas fiable [147]. Ainsi, il est nécessaire de définir les conditions sur la formulation d'une encre conduisant à une éjection stable.

L'imprimabilité d'une encre dépend essentiellement de trois paramètres physiques : la tension de surface, la densité et la viscosité. Dans la littérature les exigences pour obtenir une éjection stable portent souvent sur la tension de surface et la viscosité. Les valeurs devraient être comprises entre 2 et 20 cP pour la viscosité et entre 20 et 40 mN/m pour la tension de surface. Une approche plus rigoureuse a été proposée par Fromm [148] qui utilise des simulations numériques basées sur l'équation de Navier-Stockes. Il suggère que le procédé de formation de la goutte est caractérisé par des nombres sans dimension, incluant le nombre Z et capillaire (Ca) ainsi que les nombres de Reynolds (Re) et de Weber (We). Ces nombres comparent les effets des forces de viscosité, d'inertie et de capillarité qui gouvernent l'éjection des gouttes. Ils sont définis de la manière suivante :

$$Re = \frac{force\ d'inertie}{force\ de\ viscosité} = \frac{\rho v^2 d^2}{\eta v d} = \frac{\rho v d}{\eta} \quad (30)$$

$$We = \frac{force\ d'inertie}{force\ de\ capilarité} = \frac{\rho v^2 d^2}{\sigma d} = \frac{\rho v^2 d}{\sigma} \quad (31)$$

$$Ca = \frac{force\ de\ viscosité}{force\ de\ capilarité} = \frac{\eta v d}{\sigma d} = \frac{\eta v}{\sigma} \quad (32)$$

$$Z = \frac{\sqrt{force\ d'inertie \cdot force\ de\ capilarité}}{force\ de\ viscosité} = \frac{\sqrt{\rho \sigma d}}{\eta} \quad (33)$$

Avec σ, η et ρ respectivement la tension de surface, la viscosité et la densité de l'encre. v et d sont la vitesse de la goutte éjectée et le diamètre de la buse. Le nombre Z a été identifié comme le critère permettant de définir la gamme de stabilité de l'éjection car prenant en compte les effets des trois forces. Cependant, les incohérences des gammes obtenues dans la littérature [149] suggèrent que le nombre Z ne peut pas à lui seul prévoir l'imprimabilité d'une encre. Plus récemment, des études ont défini des « fenêtres d'imprimabilité » qui peuvent être tracées dans un système de coordonné utilisant l'espace We-Re [150] ou Ca-We[149]. Dans ces espaces, la fenêtre peut être définie en faisant varier la vitesse des gouttes via la tension d'actuation.

b) Interaction de la goutte avec substrat

Une fois éjectée, la goutte tombe et entre en contact avec le substrat solide. L'impact dynamique et l'interaction de la goutte avec le substrat vont déterminer la taille finale du motif imprimé. L'amplitude de l'étalement du fluide va dépendre des propriétés de la goutte (vitesse, volume, viscosité…) et du substrat (énergie de surface, rugosité).

Lorsqu'une goutte est éjectée sur une surface solide, plusieurs comportements peuvent être observés. La Figure 29 présente les trois principaux mécanismes d'impact d'une goutte.

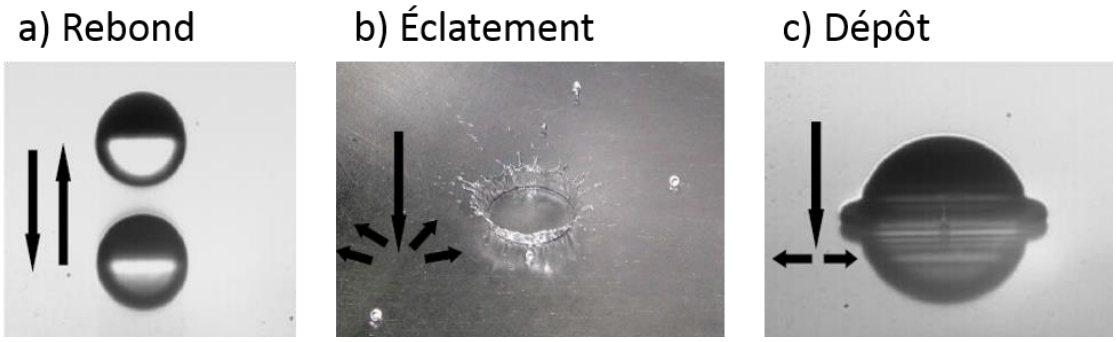


Figure 29 : Les différents comportements possibles lors de l'impact d'une goutte sur une surface solide - adapté de [151].

Les situations de rebond (a) et d'éclatement (b) de la goutte sont indésirables car il dégrade la précision et la résolution de l'impression. Le phénomène de rebond d'une goutte est généralement observé pour des surfaces superhydrophobes alors que le mécanisme d'éclatement de la goutte est quant à lui favoriser par des vitesses d'impact élevées ou des volumes trop grands.

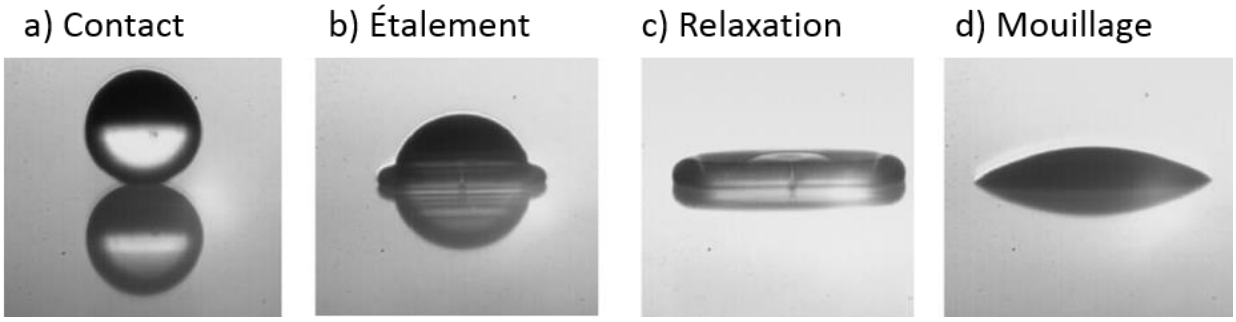


Figure 30 : différentes étapes de l'interaction de la goutte avec le substrat – adapté de [151].

Pour des vitesses d'impact plus faibles, le procédé d'étalement présenté sur la Figure 29 c) se produit. Dans cette situation, l'interaction avec le substrat est représenté en Figure 30 et comprend quatre phases [152] :

a) *Phase cinématique* : la goutte entre en contact avec le substrat avec création de la ligne de contact. Ici, le comportement de la goutte dépend essentiellement du volume, de la vitesse de la goutte et de la nature du substrat.
b) *Phase d'étalement* : lors de cette phase, la ligne de contact s'étend radialement (augmentation du diamètre) et l'énergie cinétique acquise lors de l'éjection est dissipée par frottements intra fluide. Cette phase est donc essentiellement influencée la viscosité du fluide, alors que la tension de surface joue un rôle mineur.
c) *Phase de relaxation* : après l'étalement initial, la goutte peut se rétracter ou continuer à s'étaler. Cette phase est gouvernée par les énergies de surface du substrat et de la goutte. Plus précisément, la goutte tend à minimiser son énergie.
d) *Phase de mouillage* : Lorsque le substrat possède une forte énergie de surface, la goutte continue à s'étendre jusqu'à l'équilibre.

- <u>Phénomène de mouillage</u>

Le phénomène de mouillage est important car il va déterminer la taille des motifs imprimés. La mouillabilité exprime ainsi la facilité avec laquelle un liquide s'étale sur une surface solide. L'amplitude maximum de l'étalement de la goutte lors des phases c) et d) va dépendre des

énergies de surface du substrat et de la tension de surface du liquide. Plus précisément, le système {substrat + goutte} présenté en Figure 31, va tendre à minimiser son énergie de surface.

Pour comprendre comment l'équilibre des forces d'interfaces influence l'étalement de la goutte, il est nécessaire de définir le paramètre d'étalement. Il correspond à la différence d'énergie entre le substrat sec et le substrat mouillé :

$$S = E_{(substrat\ sec)} - E_{(substrat\ mouillé)} = \gamma_S - (\gamma_{SL} + \gamma_{LV}) \quad (34)$$

Avec γ_S, γ_{SL}, γ_{LV} respectivement les tensions interfaciales solide/air, solide/liquide et liquide/air.

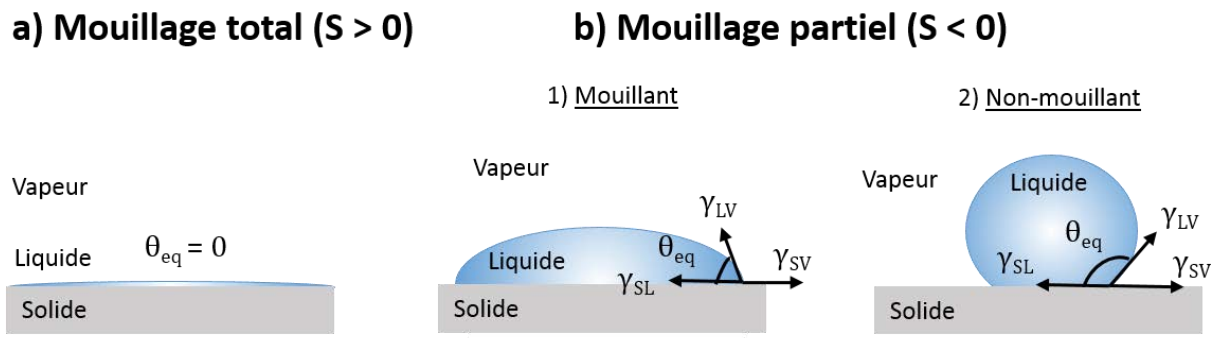


Figure 31 : Les différents comportements possible d'une goutte sur un substrat : a) mouillage totale ; b) mouillage partielle avec deux cas de figure possible : 1) liquide mouillant et 2) liquide non-mouillant

La Figure 31 présente les deux régimes de mouillage possible :

- S>0, mouillage totale : $E_{(substrat\ \mathrm{sec})} > E_{(substrat\ \mathrm{mouillé})}$. Il est donc plus favorable énergétiquement que la goutte s'étale complétement sur le solide (diminution de l'énergie interfaciale).
- S<0, mouillage partiel : la goutte ne s'étale que partiellement et adopte à l'équilibre une forme de calotte sphérique avec un angle de contact θ_{eq} avec le substrat.

Dans la situation ou S<0 (Figure 31, b), la somme des forces s'exerçant au niveau de la ligne de contact liquide/solide/air est nulle (à l'équilibre). En projetant les tensions interfaciales (force par unité de longueur) sur le plan du substrat, on obtient la relation de Young :

$$\gamma_S = \gamma_{SL} \cdot \cos\theta_{eq} + \gamma_{LV} \quad (35)$$

Cette équation établit une relation entre l'équilibre énergétique et la forme géométrique de la goutte. Le mouillage peut ainsi être caractérisé par l'angle de contact à l'équilibre et plusieurs cas peuvent être distingués (cf. Figure 31) :

- $\theta_{eq} = 0$, le mouillage est totale. En théorie, cette situation est observée pour les surfaces de hautes énergies de type métallique par exemple (liaisons covalentes fortes). En pratique elle ne s'observe rarement pour une surface à l'équilibre lors de l'impression. En effet une surface de haute énergie aura tendance à absorber des contaminants pour diminuer son énergie de surface.

- $\theta_{eq} < \pi/2$, le mouillage de la surface est favorable et le liquide s'étale largement sur la surface. Le liquide est alors qualifié de mouillant et le substrat est hydrophile si le solvant est aqueux. Cette situation est favorable à l'impression (bonne uniformité) mais conduit à de faibles résolutions (fort étalement).

- $\theta_{eq} > \pi/2$, le liquide est qualifié de non mouillant et le substrat est hydrophobe si le solvant est aqueux. Cette situation s'observe pour des surfaces de faible énergie de type polymère (liaisons de Van der Wall) ou pour des liquides très cohésifs (mercure). Cette situation n'est pas désirable pour l'impression car elle peut mener à des phénomènes de démouillage et donc à des discontinuités dans le film imprimé.

Pour changer la mouillabilité du substrat et remédier à ce problème, il est possible de réaliser des traitements de surface. Typiquement, les traitements plasma ou UV-ozone sont souvent utilisés pour modifier l'énergie de surface et améliorer la mouillabilité. Une autre solution consiste à modifier chimiquement la surface avec des monocouches auto-assemblées (SAM) pour la rendre plus hydrophile ou hydrophobe [153]. Ce type de traitements vont avoir un impact sur l'étalement de la goutte et donc sur la morphologie de la couche résultante (épaisseur et résolution).

c) Procédés de solidification

La dernière étape à considérer dans la formation d'une couche par impression est le procédé de solidification de la goutte liquide. Les encres liquides utilisées lors de l'impression peuvent contenir divers matériaux tels que des nanoparticules (or, argent…), des polymères ou des petites molécules. Ces matériaux solides sont généralement dispersés ou solubilisés dans un solvant. Ainsi lorsque qu'une goutte est déposée sur une surface, l'évaporation du solvant conduit à une couche solide via la précipitation ou l'agrégation du matériau. La morphologie de la couche résultante dépend fortement des conditions de séchage de la goutte. Il est donc nécessaire d'identifier et de comprendre les mécanismes de séchage dictant la formation de la morphologie.

(1) Processus de séchage – effet « coffee ring »

Lorsqu'une goutte est déposée sur un substrat, les particules suspendues sont souvent déposées sur les bords de la goutte, formant un motif en forme d'anneau (Figure 32, a). Ce phénomène, dû à l'effet « coffee ring », fut pour la première fois décrit par Deegan et al.[154].

Pendant le processus de séchage, les molécules de solvants s'évaporant au centre de la goutte sont facilement réabsorbées, alors que les molécules de solvant au bord peuvent plus facilement s'échapper. Ce phénomène entraîne donc un taux d'évaporation plus important au niveau des bords de la goutte. Si la ligne de contact (interface liquide/solide/air) est libre de se rétracter, la goutte rétrécit tout en gardant sa forme sphérique afin de minimiser son énergie de surface. Cependant, lorsque la ligne de contact est ancrée à la surface, l'angle de contact diminue, induisant un flux capillaire du centre de la goutte vers le bord pour compenser les pertes de fluide évaporé et maintenir une forme sphérique (minimisation de l'énergie de surface la aussi).

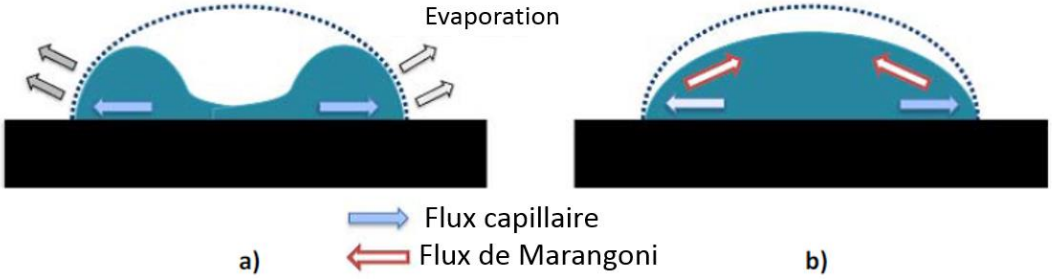


Figure 32 : Processus de séchage d'une goutte après déposition : a) phénomène du « coffee ring » ; b) suppression de l'effet « coffee ring » par l'introduction de flux de Marangoni. Les ligne pointillé représente la forme de la goutte avant séchage - adapté de [155]

Ainsi, la matière, transportée par le flux de solution, se retrouve principalement sur la périphérie du motif plutôt qu'au centre (Figure 32, a). Pour résumer, l'effet « coffee ring » induit une non-uniformité du film imprimé et est dû à l'action combinée de :

- L'ancrage de la ligne de contact triple provoqué par des irrégularités de surfaces, qu'elles soient de nature chimique ou structurale (rugosité).
- Un taux d'évaporation du solvant plus élevé sur les bords qu'au centre de la goutte.

(2) Flux de Marangoni – effet de recirculation

Pour réduire l'effet « coffee ring », une stratégie courante consiste à induire ou exacerber des flux de Marangoni [156], pour produire une recirculation du fluide à l'intérieur de la goutte (Figure 32, b). Un flux de Marangoni est un mouvement de fluide induit par un gradient de tension de

surface. Les zones de forte tension de surface tendent à attirer le fluide pour minimiser l'énergie interne du système. Le gradient de tension de surface peut être induit par un gradient de température ou de composition chimique.

Une solution consiste à augmenter la température du substrat [157] pour exacerber le flux de Marangoni, déjà présent à température ambiante mais trop faible par rapport à l'effet « coffee ring ». L'évaporation du solvant provoque en effet un refroidissement de la surface de la goutte. Comme le chemin de conduction thermique entre le substrat et la surface de la goutte est plus long au centre qu'à ses bords, la température y est plus basse. Étant donné que la tension de surface est fonction de la température (Υ augmente lorsque T diminue), la présence d'un gradient de température le long de l'interface air/liquide induit un flux de matière des bords vers le centre de la goutte. Augmenter la température du substrat permet de démultiplier ce phénomène et accroitre l'homogénéité du film.

Pour contrebalancer l'effet « coffee ring », une deuxième approche consiste à utiliser un mélange de deux solvants, qui possèdent des températures d'ébullition différentes [158]. Lors de l'évaporation rapide du solvant le plus volatil (solvant A), le second solvant (solvant B) se concentre graduellement et ce d'autant plus que l'on est proche des bords de la goutte. Si le solvant B a une tension superficielle plus élevée que celle du solvant A, un flux de Marangoni est créé du centre vers les bords de la goutte. Dans le cas contraire, un flux de recirculation est induit des bords vers le centre de la goutte.

3. Méthodologie du procédé d'impression pour cette étude

La Figure 33 présente la procédure d'impression adoptée tout au long de cette thèse. Les encres utilisées étaient pour la plupart commerciales et ne nécessitaient pas de formulation supplémentaire.

Les étapes suivantes étaient systématiquement réalisées lors de l'impression d'une couche :

I) <u>Optimisation de l'éjection</u> :

Avant de pouvoir imprimer un motif il faut tout d'abord ajuster les paramètres d'activation de l'élément piézoélectrique permettant de générer « une goutte bien formée ». La visualisation de l'éjection d'une encre se fait par l'intermédiaire d'un système stroboscopique (caméra et LED blanche).

II) Caractérisation de l'étalement de la goutte :

L'étalement d'une goutte sur un substrat dépend de paramètres tels que la tension de surface des encres et de l'énergie de surface du substrat. Il faut donc déterminer, pour chaque couple encre/substrat, le diamètre d'une goutte afin de fixer la distance entre gouttes (recouvrement) permettant de créer des motifs continus. Pour une surface non-mouillante, il est possible de réaliser des traitements de surface pour améliorer l'uniformité des motifs.

III) & IV) Simulation de remplissage et impression des motifs test :

Un film imprimé est formé par coalescence de gouttes isolées. La coalescence selon la direction d'impression (x) permet de créer des lignes imprimées alors que la coalescence des lignes selon y mène à la formation du film. Ici, le paramètre clé est le recouvrement entre gouttes qui va dicter le phénomène de coalescence. L'impression de motifs tests permet donc d'optimiser l'interpénétration (recouvrement) entre gouttes afin d'obtenir un film continu. Il est important de remarquer que le recouvrement va avoir un impact sur l'épaisseur mais aussi sur l'uniformité des motifs résultants.

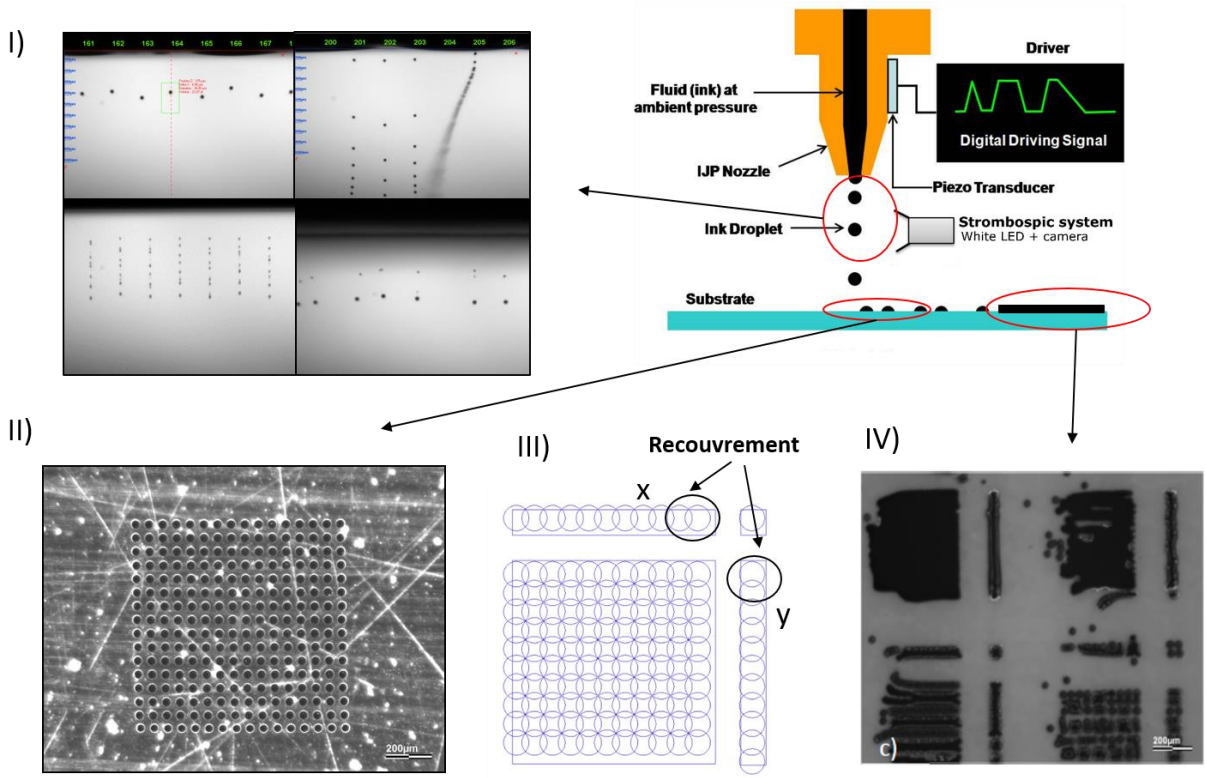


Figure 33 : Procédure d'impression pour un matériau : I) optimisation de l'éjection ; II) caractérisation de l'étalement d'une goutte ; III) simulation du remplissage d'un motif test pour la réalisation d'un film ; IV) impression des motifs test.

Chapitre 2 : OTFTs fabriqués par procédé de photolithographie

Dans ce chapitre, nous présentons l'optimisation des transistors à base de C_{60} évaporé en configuration grille basse/contacts bas, fabriqués par photolithographie. L'étude des transistors avait plusieurs objectifs :

- D'une part, obtenir une meilleure compréhension des facteurs influençant les performances et la stabilité électrique du transistor.
- D'autre part, développer un transistor de type n performant pour intégrer le transistor dans un circuit avec des caractéristiques électriques optimales.
- Finalement, fournir des informations pour le transfert technologique, en particulier sur les matériaux et interfaces à utiliser pour le transistor imprimé.

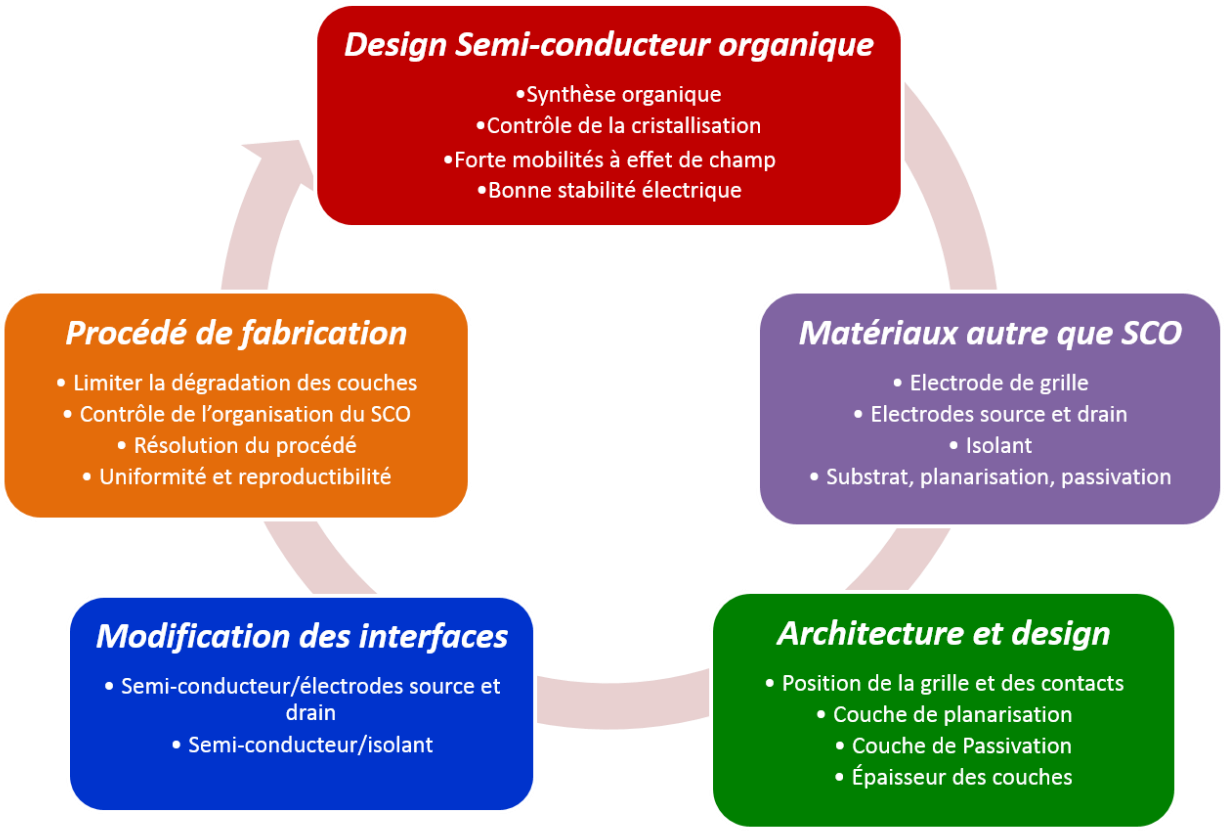


Figure 34 : Une des stratégies possibles à mettre en place pour développer et optimiser un transistor à effet de champs organiques.

La Figure 34 présente une des stratégies possible à mettre en place pour développer ou optimiser un transistor à effet de champ organique :

- Dans un premier temps, il est possible de travailler sur le design des molécules semi-conductrices. La structure chimique de la molécule va en effet avoir un impact sur l'organisation du film SCO mais aussi sur la mobilité à effet de champ et sur la stabilité électrique de l'OTFT.
- Après avoir développé ou choisi un SCO, il est possible de changer les matériaux constituants les autres couches (électrodes, isolant…).
- Faire varier l'architecture et le design du transistor constitue un autre moyen d'optimisation (en particulier l'épaisseur des couches).
- Il est ensuite possible de modifier les interfaces SCO/isolant et SCO/métal.
- Enfin, la dernière possibilité est d'optimiser le procédé de fabrication afin de contrôler la cristallinité du SCO ou d'augmenter l'uniformité et la reproductibilité du procédé par exemple.

Au cours de cette thèse, la géométrie et les matériaux étaient fixés et nous nous sommes focalisés sur l'influence des interfaces et de l'épaisseur des couches. Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 1 II) E) et F), les interfaces SCO/isolant et SCO/électrodes source et drain ont une forte influence sur les performances et la stabilité électriques des transistors. Ainsi, pour améliorer les caractéristiques électriques des transistors, nous avons, dans un premier temps, effectué une modification chimique des interfaces du transistor. Nous nous sommes, ensuite, intéressés à l'effet de l'épaisseur du semi-conducteur et de l'isolant sur les performances et la stabilité électriques des transistors. Enfin, divers circuits élémentaires ont été fabriqués au cours de l'étude du transistor.

I) Structure du transistor, procédés de fabrication et caractérisations

Dans cette section, nous exposons le procédé de fabrication des transistors réalisés par photolithographie. La première partie est dédiée à la structure du transistor et aux procédés de dépôt des différentes couches. Nous verrons, dans une deuxième partie, les méthodes de caractérisation électrique du transistor et les techniques de mesure des propriétés de surface pour les couches minces.

A) Réalisation technologique des transistors

1. *Structure et design des transistors*

La structure des transistors de type n fabriqués dans cette étude est représentée sur la Figure 35. La géométrie grille basse/contacts bas a été choisi car elle est relativement simple à mettre en œuvre. Le transistor est composé de quatre couches déposées sur un substrat de verre ou sur un substrat flexible. En effet, la température maximum du procédé de fabrication est de 115 °C, permettant l'utilisation de substrat flexible tel que le PEN (poly(naphtalate d'éthylène)). L'électrode de grille, l'isolant et les contacts source et drain sont définis par photolithographie. Cette technique repose sur la capacité des résines photosensibles à voir leur solubilité évoluer en fonction de la quantité de lumière absorbée. L'évaporation de la couche active en dernière étape permet de protéger le SCO des contraintes liées au procédé de fabrication.

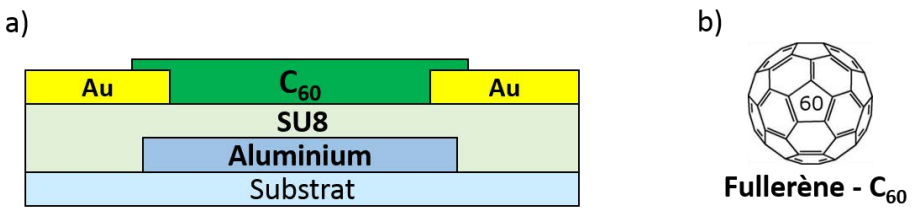


Figure 35 : a) Structure des transistors à base de C_{60} évaporé en configuration grille basse/contacts hauts ; b) Structure moléculaire du fullerène C_{60}.

Les transistors ont été fabriqués avec deux jeux de masques différents. La Figure 36 montre le design global du jeu de masques n°1. Chaque substrat comporte deux séries de 10 transistors dont la longueur de canal varie de 1 à 50 µm pour une largeur de canal W fixé à 4000 µm. Ce design est tout particulièrement adapté pour étudier l'influence de L sur les performances des

OTFTs. En outre, le nombre de transistors est suffisant pour examiner l'uniformité des paramètres électriques. Ce jeu de masques comporte aussi des circuits plus complexes permettant, par exemple, d'étudier l'adressage de LEDs.

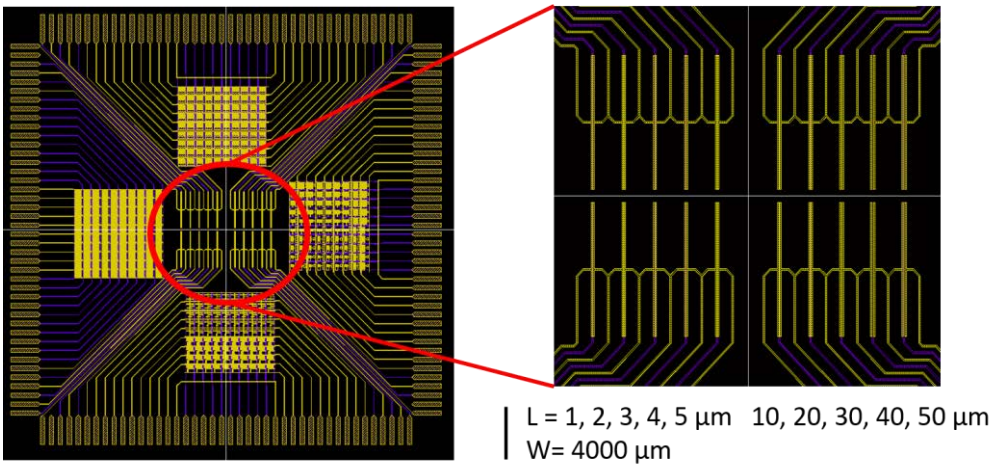


Figure 36 : Design des dispositifs fabriqué par photolithographie sur un substrat 5 cm x 5 cm – L'agrandissement illustre l'emplacement des transistors ayant dix longueurs de canal L différentes pour un même W – A noter que chaque transistor de dimension L est présent en double.

Le jeu de masques n°2 permet quant à lui de fabriquer des transistors de dimension unique (W/L = 1000 µm/10 µm) et des oscillateurs en anneau à cinq étages.

2. Réalisation de l'électrode de grille

Le procédé commence par la réalisation de l'électrode de grille en aluminium. L'aluminium a été choisi car il possède un oxyde natif en surface permettant de limiter l'injection de charge dans l'isolant. La fabrication de l'électrode, présenté en Figure 37, peut se diviser en trois étapes : le dépôt de l'aluminium (a) suivi d'une étape de photolithographie (b, c, d) et d'une gravure humide (e) qui permet de définir les motifs voulus.

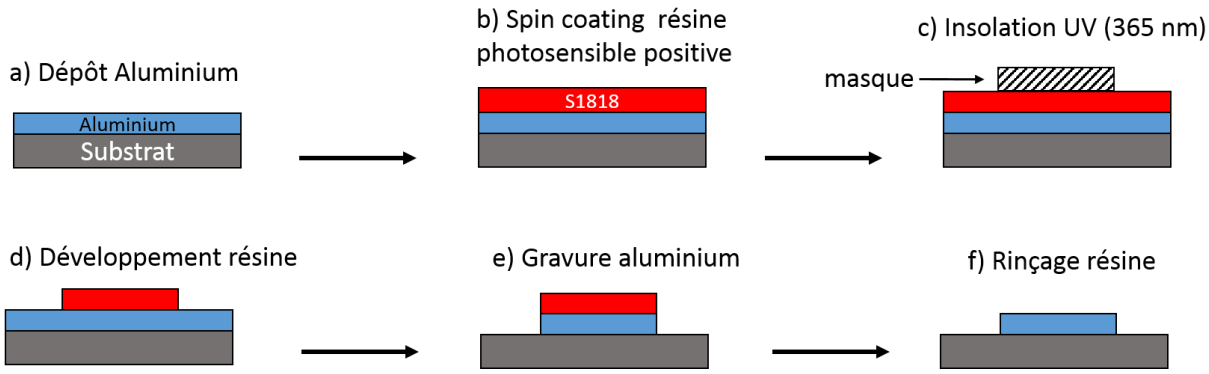


Figure 37 : Schéma illustrant la définition de l'électrode de grille par photolithographie-gravure.

Le protocole expérimental est précisé ci-dessous :

I) Évaporation thermique sous vide :

Dans un premier temps, 150 nm d'aluminium sont déposés à 5 Å/s sur un substrat de verre préalablement nettoyé.

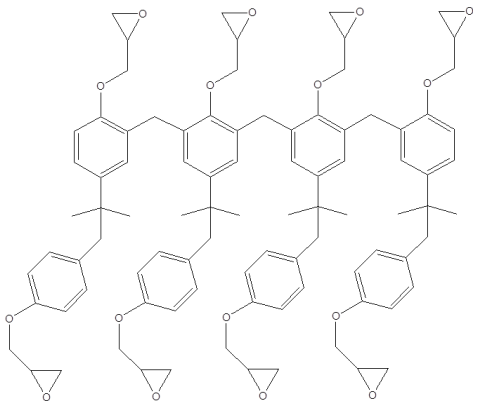
II) Photolithographie-gravure :

Une résine photosensible positive (MICROPOSIT™ S1818™ Positive Photoresist) est déposée par spin-coating sur le substrat recouvert d'aluminium. La résine est enduite à 4000 rpm pendant 60s avec une accélération de 5000 rpm/s. Par la suite, un recuit thermique est effectué à 95°C pendant 90s pour évaporer le solvant. La résine est ensuite insolée (365 nm) à travers un masque pour définir les motifs de la grille. La résine S1818 est alors développée par un solvant approprié pour éliminer les zones exposées (composé photoactif dégradé). La dernière étape est la gravure par voie liquide des zones d'aluminium non protégées par la résine. Enfin, le substrat est successivement rincé à l'acétone, à l'eau et à l'éthanol pour enlever la résine S1818.

3. Diélectrique de grille

La deuxième étape est le dépôt de l'isolant de grille. Dans ce travail, l'objectif est de développer un transistor de type n performant tout en intégrant la compatibilité avec l'impression à jet d'encre. Nous avons donc opté pour un isolant organique, formé à partir de la résine photosensible époxy SU8 dont l'impression à jet d'encre a déjà été rapportée [159]. Ainsi, cette résine est compatible avec les procédés de photolithographie et d'impression. En outre, la faible température de mise en forme de cette résine (<115°C) offre la possibilité de travailler sur des substrats souples.

La résine photosensible SU8 est une résine négative actuellement commercialisée par MicroChem. Corp. Notre choix s'est porté sur la série SU8 2000.5 car elle conduit à des épaisseurs de couche comprises entre 300 et 700 nm. Cette résine est principalement composée d'un oligomère (Figure 38, a) et de photoamorceurs solubilisés dans un solvant organique, le cyclopentanone. Sous l'effet d'un rayonnement UV, l'amorceur initie la réaction de polymérisation cationique par activation des fonctions époxydes terminales de la SU8. Une fois réticulé, le film de SU8 forme un réseau dense tridimensionnel, insoluble dans les solvants. Ces principales propriétés physiques sont présentées sur la Figure 38 b).



Domaine d'application	Remarque	Référence
Optique	Transparent n~1.6 à 365nm	160
Electronique	Constante diélectrique ~ 2.75	161
Mouillabilité	Faible énergie de surface, θ = 80°	162
Procédé de fabrication	Température de recuit max : 120°C Stable thermiquement jusqu'à ~ 250°C Excellente résistance chimique aux solvants, acides, bases, oxydants …	

Figure 38 : a) structure moléculaire de l'oligomère présent dans la résine SU8 ; b) principales propriétés physiques de la SU8.

Les étapes classiques du procédé de fabrication de la couche de SU8 sont présentées en Figure 39. L'utilisation de la photolithographie a ici pour principal objectif d'ouvrir les prises de contacts pour l'électrode de grille.

- <u>Le protocole expérimental est le suivant</u> :

La résine est déposée par spin coating à 2500 rpm pendant 60s avec une accélération de 3000 rpm/s. Un premier traitement thermique est réalisé afin d'évaporer le solvant. Pour amorcer la réaction de réticulation, le film de SU8 est insolé avec une lampe UV (365 nm) pendant 2s pour une puissance totale reçue de 50 mJ.cm^2. Le deuxième recuit thermique permet d'activer la réaction de polymérisation (augmentation de la densité de réticulation). Le film est ensuite développé à l'aide d'un solvant approprié pour enlever les zones non-exposées. Finalement, un troisième traitement thermique est effectué afin d'achever la réticulation. Il est composé d'une rampe de température de 95 à 115°C suivi d'un recuit à 115°C pendant 30 minutes. Cette dernière étape est cruciale pour obtenir de bonnes propriétés isolantes. En effet, des travaux effectués par une doctorante de l'IETR [161] ont montré qu'une température de recuit insuffisante (60°C) aboutit à un film très peu isolant.

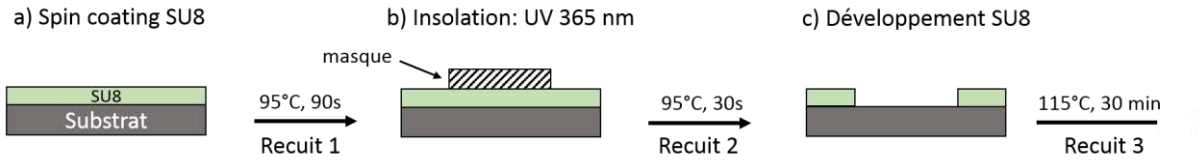


Figure 39 : Étapes du procédé de photolithographie appliqué à la résine photosensible négative SU8.

Pour ces conditions de dépôt, l'épaisseur de la couche résultante est de 450 nm. L'épaisseur peut être ajustée entre 300 nm et 700 nm en changeant les paramètres du spin-coating. Pour obtenir de plus faibles épaisseurs, une solution consiste à faire varier la quantité de solide contenue dans la résine. Une dilution de la SU8 dans le solvant de la résine (cyclopentanone) permet d'obtenir les différentes épaisseurs nécessaires à l'optimisation de l'isolant présentée dans la partie II) C) 2:

- 700 nm (aucune dilution ; 1000 rpm, 1000 rpm/s, 30s)
- 450 nm (aucune dilution ; 2500 rpm, 3000 rpm/s, 60s)
- 250 nm (dilution par 2 ; 1500 rpm, 1500 rpm/s, 60s)
- 150 nm (dilution par 4 ; 1500 rpm, 1500 rpm/s, 30s)

4. Fonctionnalisation du diélectrique de grille

La fonctionnalisation d'isolants inorganiques tels que le SiO_2 ou Al_2O_3 est un procédé largement étudié et bien maitrisé [100]. En revanche, la modification d'isolant organique pour l'application transistor est rarement rapportée dans la littérature [163, 164] (jamais pour la SU8). Pour notre travail, la modification de surface du film de SU8 a été réalisée à l'aide de l'octadecyltrichlorosilane (OTS, Sigma Aldrich, > 90%). La Figure 40 présente les deux étapes nécessaires pour fonctionnaliser la surface de l'isolant.

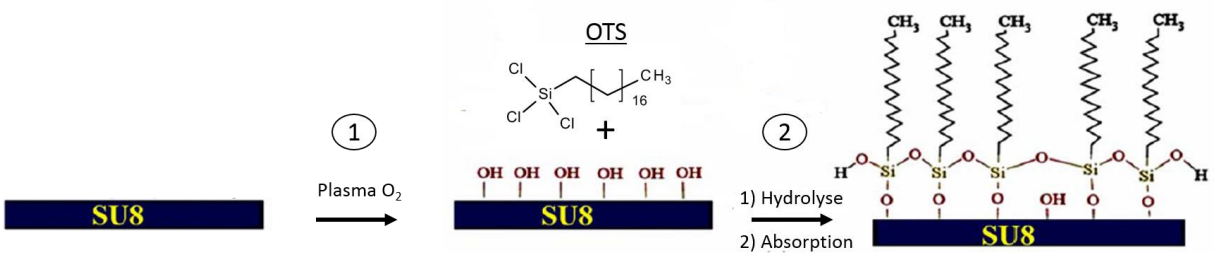


Figure 40 : Mécanisme de formation de la monocouche OTS sur la surface de SU8 préalablement activée par traitement plasma O_2 – adapté de [165].

Le protocole de fonctionnalisation a été adapté de [165]. La formation d'une monocouche auto-assemblée (SAM) sur la SU8 nécessite l'activation préalable de la surface par un traitement plasma O_2. Les conditions du traitement sont les suivantes : pression de l'enceinte : 30 mbar ; puissance : 50 W ; débit de O_2 : 10 sscm.min^{-1} et durée du traitement : 10 secondes. La fonctionnalisation est effectuée en boite à gant immédiatement à la suite du traitement plasma. Les dispositifs sont alors immergés dans une solution de toluène concentrée à 1 mmol/L en OTS pendant 30 minutes. Enfin, les substrats sont rincés abondamment au toluène puis séchés au

flux d'azote. Le toluène choisi pour la fonctionnalisation est un toluène anhydre (Sigma Aldrich, 99,8%).

Le succès du traitement plasma et de la fonctionnalisation peut être contrôlé par des mesures d'angles de contacts. Le Tableau 1 regroupe les angles de contacts et les surfaces d'énergie pour les différentes étapes du procédé. Pour le traitement plasma, on vérifie bien la formation d'une surface hydrophile (θ <10°), cohérente avec la création de groupement C-OH ou C=O en surface [166]. Pour la fonctionnalisation, le changement d'angle de contact démontre la bonne modification de la surface de SU8. En effet, l'angle de contact avec l'eau (θ = 110°) est cohérent avec la valeur mentionnée dans la littérature [165]. Cela indique une surface à caractère très hydrophobe consistant avec la présence de longues chaines carbonées linéaires pour la surface d'OTS.

Enfin, les mesures de capacité surfacique réalisées sur la structure MIM Al/isolant/Au indiquent une capacité 4% plus importante pour l'isolant SU8 modifié à l'OTS.

Surface	Angles de contact (°)		Energie de surface (mN/m)			C_i [a)]
	Eau	Diiodomethane	Totale	Dispersive	Polaire	(nF)
SU8	73,2	39,6	46	34,6	11,4	5,41
SU8-plasma	<10	25,1	71,7	33,3	38,4	-
SU8-OTS	110	69	26,9	24,8	2.1	5,6

Tableau 1 : Angles de contact, énergies de surface et capacités surfacique des isolants SU8, SU8 traités au plasma O_2 et SU8 fonctionnalisée à l'OTS – a) capacité surfacique mesurée pour une épaisseur d'isolant de 450 nm.

5. Réalisation des contacts source et drain

La quatrième étape consiste à définir les motifs des électrodes source et drain par un procédé de photolithographie-gravure.

a) Choix du métal

La sélection du métal peut tout d'abord être considérée en termes de niveaux d'énergie. Dans notre cas, il faut comparer la LUMO du C_{60} (3,6 eV) avec le niveau de fermi de l'électrode. L'argent (4,3 eV) et l'aluminium (4,1 eV) semble a priori être plus adaptés que l'or (4,9 eV) pour injecter des électrons dans la LUMO. Toutefois, l'existence de dipôles à l'interface métal/SCO peut induire une variation de la barrière d'énergie de plus de 1 eV [167]. Ainsi, le choix de métal pour les électrodes source et drain a plutôt été examiné en termes de complexité de fabrication du transistor. De ce point de vue, l'argent [168] et l'aluminium[169] ont l'inconvénient de s'oxyder en présence d'air, amenant ainsi une barrière isolante à l'interface métal/SCO. Le

procédé de fabrication des électrodes est donc contraignant car il doit être réalisé sous atmosphère inerte en boîte à gant. Pour sa part, l'or est stable à l'air et peut être manipulé de manière standard en salle blanche. Par conséquent, l'or a été choisi pour réaliser la majorité des transistors. Cependant, l'argent a tout de même été testé dans le cadre de l'optimisation de l'interface SCO/électrodes source et drain.

b) Procédé de fabrication :

Comme pour l'électrode de grille, le procédé de fabrication des contacts source et drain est composé de trois étapes (Figure 41) : le dépôt du métal (a), suivit d'une photolithographie (b, c, d) et d'une gravure humide (e) permettant de définir les motifs des électrodes.

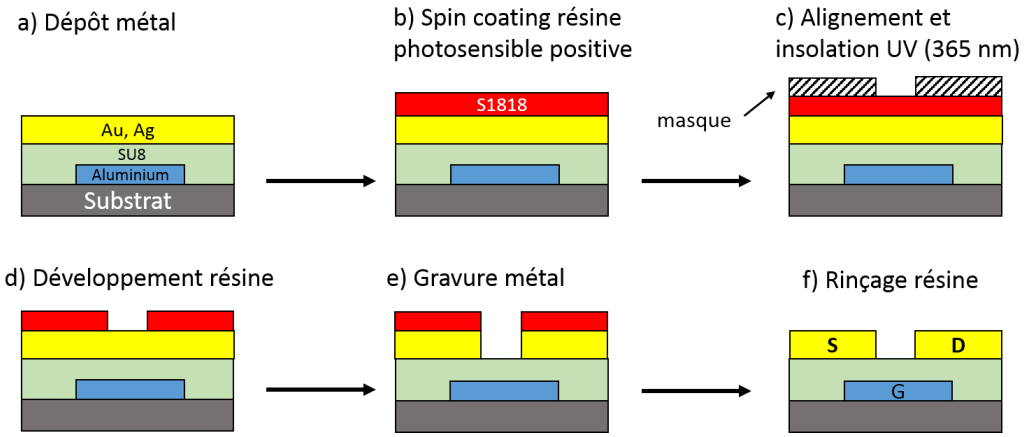


Figure 41 : Schéma illustrant la définition des électrodes source et drain par photolithographie-gravure.

Ici, l'étape de photolithographie est critique pour le bon fonctionnement du transistor. Elle permet en effet d'aligner les électrodes drain/source avec la grille afin d'obtenir un recouvrement source/grille et drain/grille. Sans recouvrement, le canal ne sera pas créé de façon continue entre la source et le drain. Le protocole de fabrication des électrodes est donné ci-dessous :

I) <u>Dépôt de 50 nm de métal (Au, Ag)</u> :

L'or est déposé par évaporation au canon à électrons alors que l'argent est formé par évaporation thermique. Pour l'argent, le spin-coating de la résine positive est réalisée en boîte à gant directement après l'évaporation.

II) <u>Photolithographie-gravure</u> :

Pour l'or le procédé de photolithographie est similaire à celui de la grille (masque différent). La gravure humide est réalisée à l'eau régale. Une photographie de transistors de structure

Al(G)/SU8/Au (S-D) est présentée en Figure 42.

Pour l'argent, l'ensemble du procédé est effectué en boite à gants à l'exception de l'étape d'insolation de la résine S1818. La gravure humide de l'argent est réalisée dans le peroxyde d'hydrogène (30%). La fonctionnalisation des électrodes est exécutée immédiatement à la suite en boîte à gant.

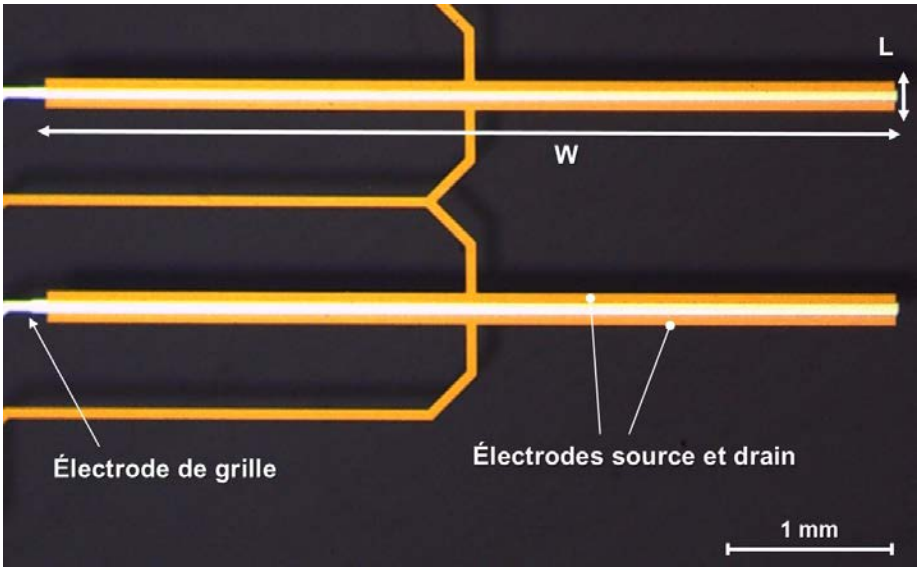


Figure 42 : Photographie de transistors après l'étape de photolithographie-gravure de l'or pour le jeu de masques n°1.

Plusieurs études [170, 171] ont rapporté l'influence de l'épaisseur des contacts source et drain sur les performances de transistor à base de pentacène (configuration grille basse/contacts bas). Cependant, les tendances observées dans ces travaux ne sont pas cohérentes. Dans notre cas, l'épaisseur a été choisie grâce à l'expérience acquise par le laboratoire (50 nm). Il a été observé que des épaisseurs de contacts supérieurs à 100 nm conduisent à une rupture du film semi-conducteur au niveau du bord des électrodes, provoquant ainsi une importante dégradation des caractéristiques électriques. Ce problème peut sûrement être résolu en déposant un film SCO plus épais. Ainsi, comme rapporté dans la littérature [172], le ratio épaisseur SCO/contacts semble être le paramètre clés pour ce genre d'étude. Pour ce travail, nous avons décidé de fixer l'épaisseur des contacts en faisant varier l'épaisseur du SCO (cf. partie II) C)).

6. Modification de surface des électrodes drain et source

a) Eléments théoriques sur le greffage des électrodes source/drain par des SAMs

(1) Processus de greffage

Les monocouches auto-assemblées (SAMs) constituent un bon moyen d'améliorer l'injection de charges aux électrodes. La fonctionnalisation des électrodes métalliques (Au, Ag, Cu, Pt …) est généralement réalisée par l'intermédiaire de molécules comportant une fonction thiol S-H [96, 173]. Le processus de greffage des molécules thiols est effectué via l'oxydation de la liaison SH par le métal. Cette réaction spontanée conduit à la formation de liaison covalente métal/souffre selon le processus suivant : $R\text{-}S\text{-}H + M_n \rightarrow R\text{-}S^-, M^+ + M_{n-1} + \frac{1}{2} H_2$. Quelques exemples de molécules généralement employées pour fonctionnaliser les électrodes de transistor à effet de champ organique sont présentés sur la Figure 43.

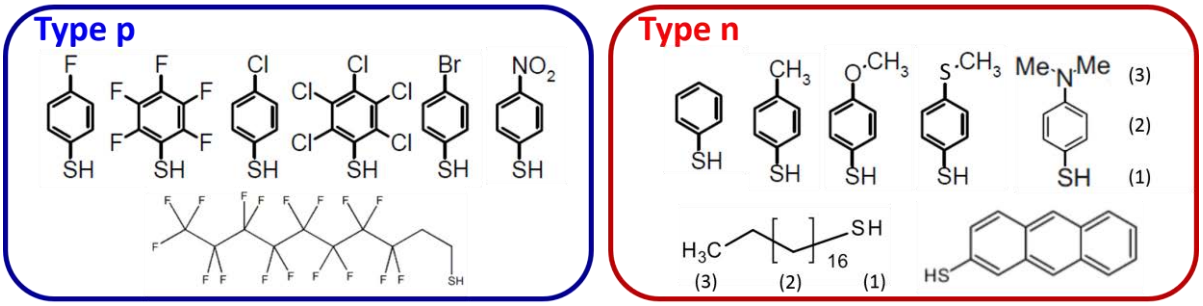


Figure 43 : Exemples de SAMs utilisés pour greffer les électrodes source et drain d'OTFTs. Les molécules thiols possédant des groupes terminaux électroattracteurs sont généralement employées pour les transistors de type p alors que les SAMs ayant des groupes terminaux électrodonneurs sont utilisés dans le cas d'OTFTs de type n – extrait et adapté de [85] et (185) mettre à jours.

Une molécule de thiol est composée de trois parties (Figure 43):

- (1) Le groupe d'accroche sulfhydryle (-SH), qui forme une liaison covalente forte avec le métal.
- (2) Une interphase organique, encore appelée espaceur. Cette interphase est généralement composée de chaines alcanes ou de groupes aromatiques qui stabilisent le SAM par interactions de Van der Waal. Cette partie de la molécule agit comme une barrière physique et la modifier permet de faire varier la conductivité électrique ou les propriétés optiques locales du SAM.
- (3) Enfin, le groupe terminal va dicter les propriétés de surfaces. Un petit changement dans le groupe terminal peut être suffisant pour modifier les propriétés physiques et chimiques de la couche [174]. Ainsi, les groupes $-CH_3$ et $-CF_3$ rendent la surface SAM hydrophobe et fortement anti-adhérente, tandis que les groupes -COOH, $-NH_2$ ou -OH conduisent à des surfaces hydrophiles.

(2) Impact sur le travail de sortie des électrodes

L'absorption de SAMs possédant un fort moment dipolaire provoque un changement du travail de sortie de l'électrode (Figure 44, b). En effet, le dipôle présent en surface affecte le potentiel électrostatique du métal (α densité électronique) et induit un glissement du niveau de Fermi. La variation du travail de sortie de l'électrode dépend alors de l'orientation du dipôle et donc de la nature du groupe terminal de la molécule thiol. Le changement de travail de sortie induit par la monocouche polaire est le suivant [85]:

$$\Delta W = -qN\cos(\theta)\left[\frac{\mu_{M-S}}{\varepsilon_{M-S}} + \frac{\mu_{SAM}}{\varepsilon_{SAM}}\right] \quad (36)$$

Avec q la charge élémentaire, N la densité surfacique de molécules thiols, θ l'angle moyen des molécules greffées par rapport à la surface de l'électrode, $\mu_{M\text{-}S}/\varepsilon_{M\text{-}S}$ et $\mu_{SAM}/\varepsilon_{SAMs}$ respectivement les moments dipolaires/permittivités de la liaison metal-souffre (M-S) et de la molécule thiol (SAM). Le signe du dipôle global ($\mu_{M\text{-}S} + \mu_{SAM}$) est majoritairement déterminé par l'orientation dipolaire de la molécule SAM (μ_{SAM}) [85]. Ainsi, ΔW est principalement dicté par le sens du dipôle de la molécule thiol. Il semble donc logique que les molécules thiols possédant des groupes terminaux électrodonneurs (Figure 43, type n : $(CH_2)_n$, phényle, O-CH_3, S-CH_3, NH_2, N-$(CH_3)_2$) diminuent le travail de sortie (dipôle total positif) et que celles possédant des groupes électroattracteurs (Figure 43, type p : F, Cl, Br, CF_3, COOH, NO_2) tendent à l'augmenter (dipôle total négatif).

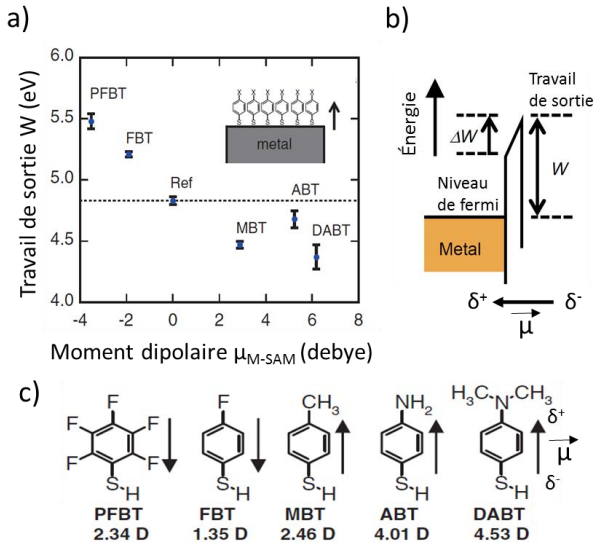
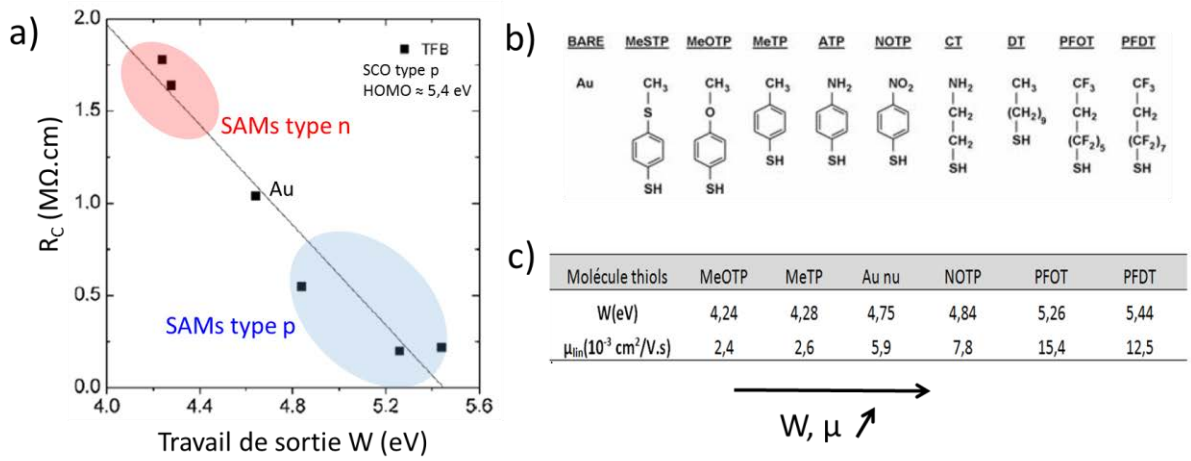


Figure 44 : a) Travail de sortie d'électrodes modifié en fonction du moment dipolaire des SAMs présentées en c); b) Diagramme énergétique d'un métal modifié avec une monocouche polaire de type p – ΔW représente le décalage du travail de sortie induit par la monocouche polaire ; c) Molécules SAMs employées pour fonctionnaliser des électrodes d'or – adapté de [175].

Ce phénomène a notamment été mis en évidence par Kuzumoto et Kitamura [175] (Figure 44, a et c) pour des composés thiophénols (thiols aromatiques) substitués avec des groupes électrodonneurs (MBT, ABT et DABT) ou électroattracteurs (FBT et PFBT).

- Implications pour le transistor à effet de champ organique

Dans les transistors organiques, l'injection aux électrodes drain et source est le mécanisme majoritaire pour générer les porteurs de charge et permettre la formation du canal conducteur. Les charges doivent être injectées du niveau de Fermi du métal vers la LUMO du SCO pour un canal de type n et vers la HOMO pour un canal de type p. En conséquence, dans le cas limite de Schottky, l'absorption de SAMs dipolaire sur un métal induit une variation de l'écart énergétique entre le niveau de Fermi du métal et le niveau HOMO/LUMO du SCO, permettant ainsi de changer la barrière d'injection des porteurs charges. Cet effet peut être mis en évidence par des mesures de résistance de contact pour des électrodes ayants différents travaux de sortie. Boudinet et al. [97] ont rapportés ce type de comportement pour un polymère organique semi-conducteur de type p, le TFB (HOMO ≈ 5,4 eV), déposé par spin-coating sur des électrodes source et drain en or modifiées par des SAMs thiols adaptés à l'injection d'électrons (type n) ou de trous (type p) (Figure 45).



Molécule thiols	MeOTP	MeTP	Au nu	NOTP	PFOT	PFDT
W(eV)	4,24	4,28	4,75	4,84	5,26	5,44
μ_{lin}(10^{-3} cm²/V.s)	2,4	2,6	5,9	7,8	15,4	12,5

Figure 45 : a) Evolution de la résistance de contact en fonction du travail de sortie des électrodes source et drain pour des transistors de géométrie grille haute/contacts bas de structure suivante : Au-thiols(source et drain) / TFB(SCO) / Cytop(isolant) / Ag(grille) ; b) molécules thiols employées pour greffer les électrodes lors de cette étude ; c) Corrélation entre le travail de sortie de l'électrode et la mobilité à effet de champ linéaire - extraits et adaptés de [97].

La Figure 45 a) illustre ainsi un comportement de Schottky pour la jonction M-thiols/SCO avec les SAM de « type n » augmentant la barrière d'injection et les SAMs de « type p » la réduisant. Pour les performances du transistor, la diminution de la barrière d'injection (R_C) se traduit notamment par une augmentation de la mobilité à effet de champs linéaire (Figure 45, c) mais

aussi par une diminution de la tension de seuil. A noter que, comme pour l'interface métal/SCO, l'interface métal-thiols/SCO peut être sujet à la formation de dipôle et l'alignement des niveaux d'énergie à cette jonction dévie alors de la règle de Schottky [176].

(3) Evolution morphologique du SCO induite par les SAMs

Lors du dépôt du SCO par évaporation sous vide ou par des procédés en solution, la formation des premières couches moléculaires est fortement affectée par l'énergie de surfaces et la composition chimique de surface des électrodes source et drain [85]. Différentes composition chimiques et énergies de surface induisent effectivement des processus de germination et de croissance dissemblables. Ainsi, fonctionnaliser la surface des électrodes source et drain à l'aide de SAMs entraine une modification de la taille des cristaux mais aussi de l'orientation des molécules à l'intérieur des cristaux. Un exemple classique est celui du semi-conducteur organique pentacène déposé sur une surface d'or modifiée ou non [177] (Figure 46).

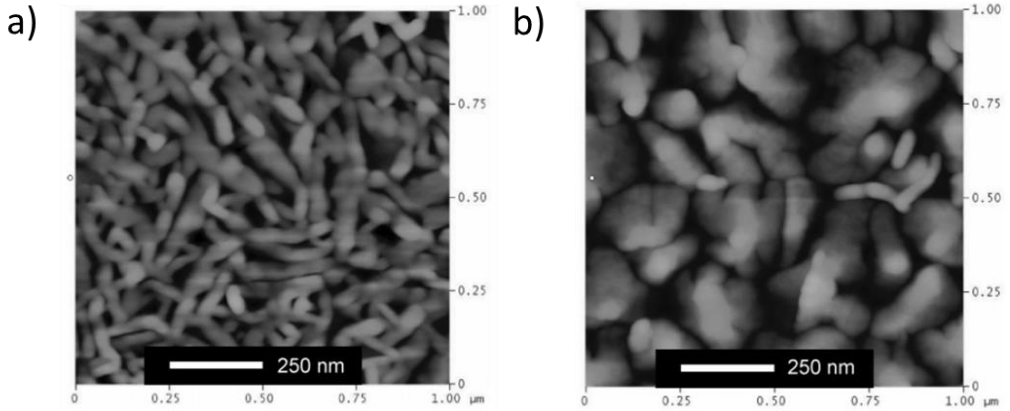


Figure 46 : Images AFM d'une couche de pentacène (50 nm) déposée sur une surface d'or nu (a) ou modifié avec p-terphenylmethanethiol (b) – extrait de [177].

Sur l'or, les premières molécules déposées s'orientent parallèlement à la surface par interaction des orbitales *p* du pentacène et *d* de l'or, conduisant à la formation de cristaux de petite taille en forme de nodules (Figure 46, a). Au contraire, les molécules déposées sur une surface d'or greffée à l'aide de thiols ont tendance à s'orienter de manière perpendiculaire à la surface, induisant la formation de cristaux lamellaire de taille plus importante (Figure 46, b).

- <u>Implications pour le transistor à effet de champ organique</u>

Les électrodes modifiées favorisent donc une taille de grains plus importante, diminuant la densité de pièges associée aux joints de grains. La réduction de la densité de défauts dans la région des contacts augmente la mobilité locale des porteurs de charges et améliore ainsi l'injection et le transport de charges au niveau des électrodes. Cela se traduit par une diminution

de la résistance de contact associée à une augmentation de la mobilité à effet de champ (cf. chapitre 1, III), E), 2, a).

b) Notre étude : molécules employées et protocole expérimentale du greffage

Dans notre cas, il faut favoriser l'injection des électrons dans le LUMO du C_{60}. Il est donc nécessaire d'avoir le niveau de Fermi du métal le plus proche possible de la LUMO. Pour ce faire, nous avons opté pour le 4-(dimethylamino)benzenethiol [95] (DABT) et le 1-octadecanethiol [178] (ODT) (Figure 47, a) qui permettent de diminuer le travail de sortie de l'électrode et qui ont déjà été employés pour améliorer l'injection de charge dans les SCO de type n. Pour vérifier si la règle de Schottky s'applique à nos transistors, nous avons choisi une molécule thiol supplémentaire, le pentafluorobenzenethiol (PFBT), adaptée à l'injection de trou permettant d'élargir la gamme du travail de sortie des électrodes étudiées. La présence de SAMs induit aussi une évolution de la morphologie du SCO. Il faut donc garder à l'esprit qu'un changement de résistance de contact peut provenir d'une variation de la morphologie et/ou de la barrière d'injection.

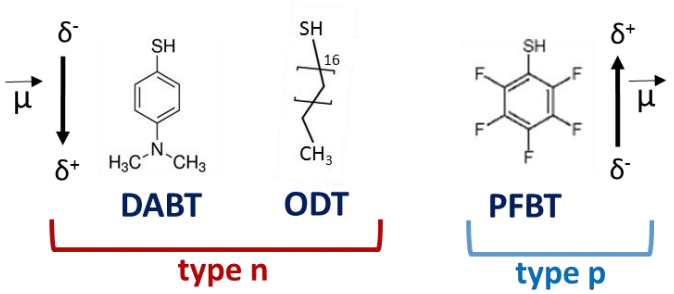


Figure 47 : Structure des différentes molécules thiols utilisées pour fonctionnaliser les électrodes d'or et d'argent – le DABT et l'ODT sont généralement employés pour les transistors de type n alors que le PFBT est largement utilisé pour les transistors de type p.

- <u>Protocole expérimentale</u> :

La Figure 47 a) présente les trois molécules thiols employées pour modifier les électrodes drain et source : le 4-(dimethylamino)benzenethiol (TCI, 98%, DABT), le 1-Octadecanethiol (Sigma Aldrich, 98%, ODT) et le pentafluorobenzenethiol (Alfa Aesar, 97%, PFBT). En boîte à gant, les dispositifs sont immergés dans une solution d'ODT (toluène), de DABT (acétone) et de PFBT (isopropanol) concentrée à 10 mmol/L pendant 10 minutes. Suite au traitement, les substrats sont rincés abondamment au solvant de greffage et à l'éthanol puis séchés au flux d'azote. Pour cette concentration, un temps d'immersion de 10 minutes est suffisant pour une modification efficace des électrodes [175].

De la même manière que pour la fonctionnalisation de l'isolant, le succès du greffage des électrodes est vérifié par une mesure d'angle de contact (valeurs fournis dans la partie II), B).

7. Dépôt du semi-conducteur organique

La dernière étape du procédé de fabrication est le dépôt du semi-conducteur organique (C_{60}) par évaporation thermique sous vide. Le C_{60} (Sigma-Aldrich, 99.5%) est évaporé sous vide dans un bâti artisanal fabriqué à l'IETR. Dans notre cas, celui-ci est placé en boîte à gant sous atmosphère contrôlée. Le dépôt est réalisé avec une pression de l'ordre de $10^{-6}/10^{-5}$ mbar selon le lot de fabrication. Le creuset contenant le composé organique est chauffé par effet joule à l'aide d'une source de courant. Ainsi, la vitesse de dépôt est ajustée manuellement et contrôlée au moyen d'un quartz piézoélectrique. L'homogénéité des couches déposées est assurée par la rotation en continu du substrat. Comme vu précédemment (Chapitre 1, I), A), 2.a), la croissance cristalline du semi-conducteur est gouvernée par la vitesse et la température de dépôt. Pour notre étude, nous avons imposé des vitesses de dépôt comprises entre 0.03 et 0.1 Å/s pour favoriser l'organisation des molécules. La température du substrat pendant l'évaporation est quant à elle conservée à température ambiante en raison de l'instabilité thermique des thiols. Pour un procédé de fabrication standard, l'épaisseur finale de la couche est de 13 nm.

B) Méthode de caractérisation

1. Propriétés de surface

a) Mesure d'angles de contact et extraction de l'énergie de surface

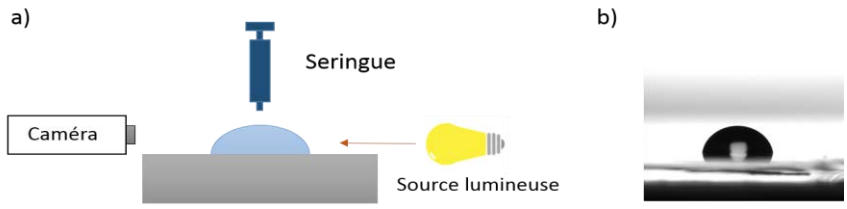


Figure 48 : a) représentation schématique du goniomètre DSA30 dispositif; b) image obtenue par la caméra permettant d'obtenir l'angle de contact.

Dans ce chapitre, la mesure d'angle de contact est réalisée pour mettre en évidence l'influence des énergies de surface sur la morphologie des semi-conducteurs évaporés. Les angles de contact sont mesurés avec un goniomètre DSA30 de chez KRÜSS (Figure 48). La goutte, déposée sur la surface à caractériser à l'aide d'une seringue (volume de 5 µL), est illuminée par

une source lumineuse blanche. L'ombre de la goutte est ensuite recueillie par une caméra CCD et l'angle de contact est extrait au moyen d'un logiciel de traitement d'image.

Pour obtenir l'énergie de surface du substrat, nous avons utilisé la méthode de Wu [179]. Dans ce modèle, les énergies de surface des liquides et du solide sont séparées en deux composantes, l'une dite dispersive et l'autre dite polaire. Cette méthode nécessite l'utilisation de deux liquides, dont les composantes dispersive et polaire sont connues. Nous avons choisi l'eau et le diiodomethane qui sont généralement utilisés dans la littérature. Pour déterminer les énergies de surface, l'angle de contact est mesuré pour les deux liquides puis introduit dans un logiciel qui effectue le calcul.

b) Caractérisation de la morphologie

La microscopie à force atomique (AFM VEECO Di Caliber)) a été employée pour étudier la morphologie du semi-conducteur organique. Les images AFM (3*3 µm) ont été effectuées en mode « tapping » directement sur les dispositifs. La morphologie du C_{60} a été caractérisée dans le canal et sur les électrodes source et drain. L'estimation de la densité spectrale de puissance (Power spectral density function, PSDF) nous permet d'obtenir une description complète de la topographie de surface. Pour le calcul, nous avons adopté le modèle décrit par Senthilkumar et al. [180] :

$$S(f_x, f_y) = \frac{1}{L^2}\left|\sum_{m=1}^{N}\sum_{n=1}^{N} h_{nm}\, e^{2\pi i \Delta L(f_x n + f_y m)}\,(\Delta L)^2\right|^2 \qquad (37)$$

Avec S la densité spectrale de puissance 2D, L^2 la surface mesurée, N le nombre de points mesurés dans les direction de balayage X et Y, h_{mn} le profil de hauteur de la surface à la position (m,n), f_x et f_y les fréquences spatiales dans les direction X et Y respectivement. ΔL est l'intervalle de mesure. La fonction PSD obtenue à partir des images AFM 2D peut être ajustée pour extraire deux paramètres clés : la rugosité RMS(σ) et la longueur latérale de corrélation (τ) qui correspond à la taille des grains. Les modèles d'ajustement ont été adoptés à partir de la référence [180].

2. *Mesures électriques des transistors*

L'ensemble des mesures a été réalisé à l'aide d'un système sous pointes placé en boite à gants sous atmosphère inerte. La caractérisation des transistors est effectuée dans le noir par

l'intermédiaire d'un analyseur 2636A Keithley qui permet de contrôler le pas et la gamme de mesure.

Les caractéristiques de transfert et de sortie sont réalisées pour évaluer les performances et l'uniformité des paramètres électriques des transistors. Les résistances de contact sont extraites à partir d'une mesure de transfert et de sortie (VTM) ou par TLM. L'analyse de la stabilité électrique est effectuée par des mesures d'hystérésis, de polarisation constante et de « gate bias stress ».

II) Optimisation du transistor

Dans cette section, nous présentons l'optimisation du transistor fabriqué par évaporation et photolithographie. L'optimisation a été réalisée en quatre étapes :

a) Fonctionnalisation de l'interface semi-conducteur/isolant.
b) Fonctionnalisation de l'interface semi-conducteur/électrodes source et drain.
c) Impact de l'épaisseur du semi-conducteur.
d) Effet de l'épaisseur de l'isolant.

Pour chaque étape, les différents transistors ont été comparés en termes de performances, de stabilité électrique et parfois en terme d'uniformité des paramètres électriques. Les transistors optimisés à la suite des points a) et b) ont été intégrés dans des circuits élémentaires.

A) Interface C_{60} /diélectrique

Dans cette partie, nous abordons la modification de l'interface isolant/SCO par l'OTS (Figure 49). Les charges sont transportées dans les premières couches moléculaires à l'interface semi-conducteur/diélectrique. Ainsi la présence de pièges électroniques à l'interface SCO/isolant aura un impact considérable sur les caractéristiques électriques du transistor.

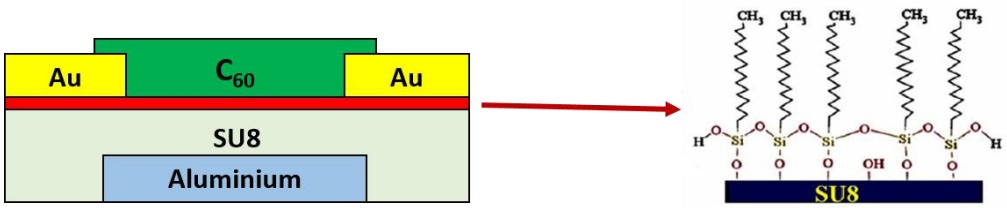


Figure 49 : Représentation schématique en coupe des OTFTs avec une fonctionnalisation du diélectrique par l'OTS.

L'objectif de cette fonctionnalisation était de passiver les défauts présents en surface de la SU8 pour améliorer les caractéristiques du transistor. Les modifications induites par ce traitement de surface ont été mises en évidence par des mesures d'angles de contacts et d'AFM. Nous avons, ensuite, étudié l'impact du traitement de surface de l'isolant sur les performances, l'uniformité des paramètres électriques et la stabilité électrique des transistors. Finalement, les OTFTs sans fonctionnalisation ont été intégrés dans deux circuits simples permettant d'étudier l'adressage d'une LED par une matrice active.

Pour cette étude, le jeu de masque n°1 a été utilisé (différents L). Le C_{60} est déposé à une vitesse de 0,05 Å.s^{-1} avec un vide de 2,0.10^{-6} mbar. L'épaisseur finale du film est de 13 nm.

1. Effet de la fonctionnalisation sur la morphologie du C_{60}

Le Tableau 2 regroupe les angles de contact et les énergies de surface pour les isolants SU8 et SU8 modifié avec l'OTS. La fonctionnalisation de la SU8 entraine une diminution de l'énergie de surface. Comme indiqué dans le chapitre 1 partie I) A) 2.a), l'énergie de surface a une forte influence sur la croissance cristalline du C_{60} évaporé. Il semblerait donc logique d'observer des différences de morphologie pour un film déposé sur la SU8 ou sur la SU8 fonctionnalisée.

Surface	Angles de contact (°)		Energie de surface (mN/m)		
	Eau	Diiodomethane	Totale	Dispersive	Polaire
SU8	73,2	39,6	46	34,6	11,4
SU8-OTS	110	69	26,9	24,8	2,1

Tableau 2 : Angles de contact et énergie de surfaces pour des substrats recouverts de SU8 et de SU8 fonctionnalisée à l'OTS.

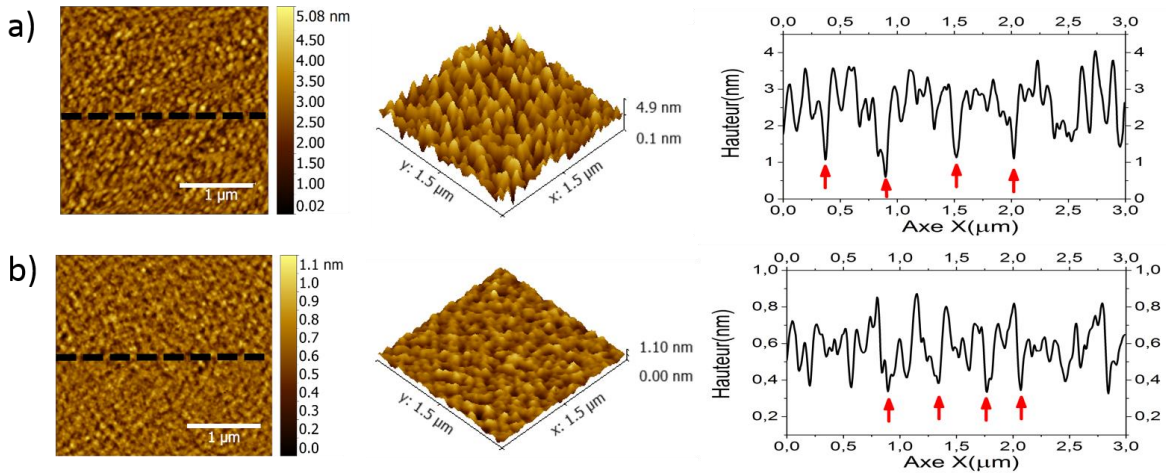


*Figure 50 : Images AFM 2D (3*3 µm), images AFM 3D agrandies (1.5*1.5 µm) et profils 1D correspondants pour une couche de C_{60} déposé sur une surface de : a) SU8 ; b) SU8 fonctionnalisé avec l'OTS – les lignes en pointillé noir sur les images AFM 2D représentent l'axe d'extraction des profils 1D.*

La Figure 50 présente les images AFM 2D/3D et les profils 1D extraits pour une couche de C_{60} déposée sur les deux isolants. Les images AFM 2D et 3D montrent effectivement que la morphologie de la couche semi-conductrice est dépendante de l'isolant considéré. L'extraction des paramètres PSD issus des images AFM 2D indique que la fonctionnalisation induit une diminution de la rugosité RMS (σ) mais aussi de la taille des grains (τ). En effet la rugosité et la taille des grains sont σ = 0,27 nm ; τ = 26 nm pour la SU8 et σ = 0,07 nm ; τ = 15 nm pour la SU8 modifiée par l'OTS.

Les profils 1D extraits selon la ligne en pointillées noire mettent en évidence une organisation de la couche à plus grande échelle avec l'observation d'agrégats de C_{60} situés entre deux flèches rouges. Les flèches rouges pourraient indiquer d'une certaine façon des zones désorganisées comparables à des joints de grains. La taille moyenne de ces agrégats est de 0,63 µm pour la SU8 et 0,43 µm pour la surface SU8-OTS. Ainsi, la fonctionnalisation de la SU8 semble promouvoir une moins bonne organisation de la couche avec une taille de grains et d'agrégats plus faible. La densité de pièges associée aux joints de grains va être différente d'un échantillon à l'autre. On peut donc s'attendre à voir des performances et une stabilité électrique affectées par ce changement de morphologie.

2. Effet sur les performances et l'uniformité

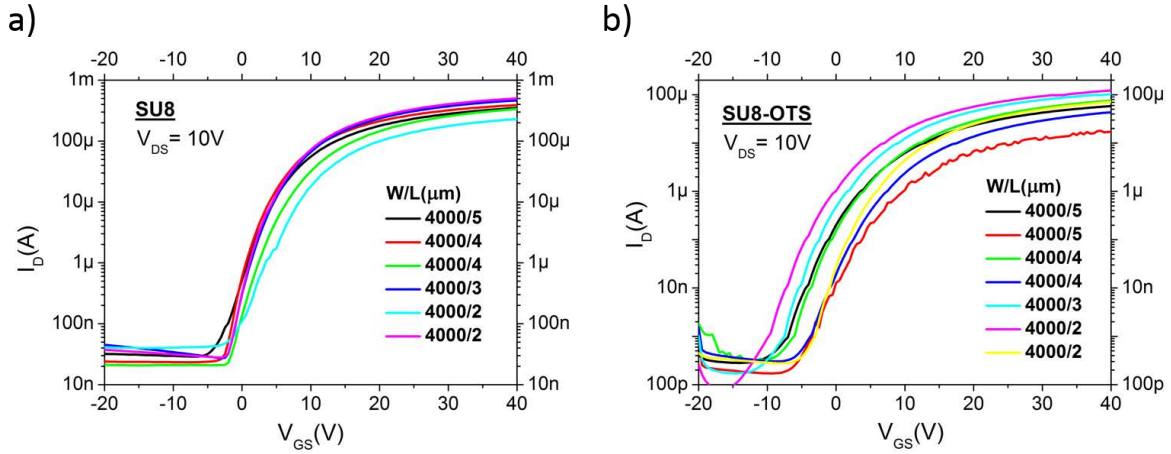


Figure 51 : Courbes de transferts en régime linéaire (V_{DS} =10V) avec différentes longueurs de canal pour : a) SU8 ; b) SU8-OTS.

La Figure 51 présente les caractéristiques de transfert pour le diélectrique SU8 et SU8-OTS mesurées en régime linéaire (V_{DS} = 10V) pour différentes longueurs de canal. Les valeurs moyennes des paramètres électriques extraits à V_{DS} =10V sont rassemblées dans le Tableau 3. La modification du diélectrique conduit, globalement, à de moins bonnes performances. En

effet, on observe une réduction de la mobilité d'un facteur 5, une augmentation de la pente sous le seuil et de la tension de seuil. Par ailleurs, la fonctionnalisation engendre une diminution des courants I_{DOFF} et I_G d'un facteur 150 et un décalage de la tension de démarrage vers les valeurs négatives.

Isolant	V_{TH} (V)	V_{ON} (V)	SS (V/dec)	I_{DOFF} (nA)	I_G off a) (nA)	I_G on b) (nA)	R_C c) (kΩ)	μ_{lin} (cm^2/V.s)
SU8	5,7	-2,4	1.9	36,5	-29	350	7,05	0,20
SU8-OTS	8,8	-9,6	2.8	0,25	-0,19	2,58	7,4	0,04

Tableau 3: paramètres électriques moyens (6 transistors) extraits à V_{DS} =10 V pour les deux diélectriques – a) courant de grille mesuré en régime « off » à V_{GS} =-20V ; b) courant de grille mesuré en régime « on » à V_{GS} = 40V – c) résistances de contacts extraites à 40V par VTM/TLM.

Intéressons-nous tout d'abord à l'évolution des courants I_G et I_{off}. La fonctionnalisation de la surface de l'isolant conduit à une diminution du courant I_G. On peut donc supposer que l'OTS introduit une barrière énergétique supplémentaire à l'interface SCO/isolant et métal/isolant, limitant ainsi l'injection de charge dans la SU8. Une conséquence directe est la réduction du courant I_{DOFF} pour les transistors à base de SU8-OTS. En effet, on sait que le courant I_G contribue au courant de drain en régime off [181]. Ici, I_{DOFF} et I_G (off) sont équivalents pour la SU8 et diminuent du même ordre de grandeur après fonctionnalisation (facteur 150).

Cependant, la fonctionnalisation n'a pas l'effet escompté. A l'origine, le but de ce traitement de surface était de passiver les pièges en surface de la SU8. Au contraire, on observe une augmentation de la pente sous le seuil et de la tension de seuil, synonyme d'une plus grande densité de pièges à l'interface SCO/isolant et dans le SCO. Une quantité de pièges supérieure nécessite, en effet, l'application d'une tension de grille plus élevée pour remplir ces pièges et permettre la formation du canal. La densité de pièges peut être estimée à l'aide de l'équation (22) qui relie N_{trap} à SS. On obtient $N_{trap} = 1.10^{12}$ /cm^2 pour l'isolant SU8 et $N_{trap} = 1,57.10^{12}$ /cm^2 pour l'isolant fonctionnalisé. L'augmentation de N_{trap} se manifeste par un transport de charges moins efficace dans le canal et une dégradation de la mobilité à effet de champ pour les transistors contenant l'OTS. En effet, la résistance de contact ne change pas d'un échantillon à l'autre démontrant que la réduction de mobilité provient du canal (transport) et non des électrodes (injection). L'accroissement de la densité de pièges électroniques après fonctionnalisation peut avoir deux origines :

I) Le changement de morphologie du film de C_{60} induit par la modification du diélectrique. La fonctionnalisation de l'isolant engendre en effet une réduction de la taille des grains de la

couche semi-conductrice. Ainsi, la quantité de pièges associée aux joints de grains va être supérieure et conduit probablement à la dégradation de μ_{FElin}, SS et V_{TH}.

II) Une mauvaise qualité de la monocouche d'OTS peut aussi introduire une grande quantité de pièges à l'interface. La formation de la monocouche a été contrôlée par des mesures d'angles de contacts. Cependant, la qualité de la monocouche SAM n'a pas été évaluée avant de fabriquer les transistors. Comme présenté en Figure 52, une quantité d'eau inadéquate lors de la fonctionnalisation peut mener par exemple à la formation d'une multicouche présentant une grande quantité de pièges (groupement avec des atomes d'oxygène).

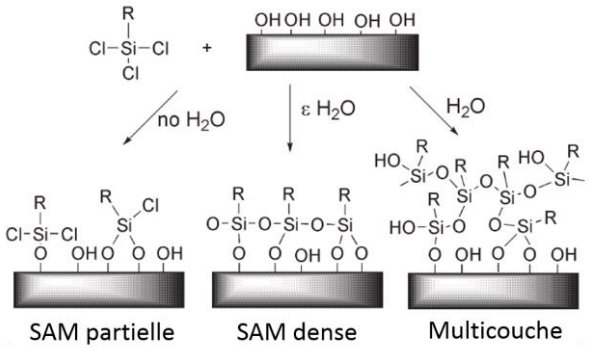


Figure 52 : Qualité de la monocouche formée à partir de trichlorosilane en fonction de la quantité d'eau présente dans le milieu de fonctionnalisation – adapté de [182].

Pour vérifier l'hypothèse d'une monocouche d'OTS défectueuse, nous avons réalisé des structure MIM (Al/isolant/Au) avec les isolants SU8 et SU8-OTS. Cette structure nous permet d'étudier les effets liés à l'isolant seul. La Figure 53 présente les caractéristiques I-V pour les deux isolants.

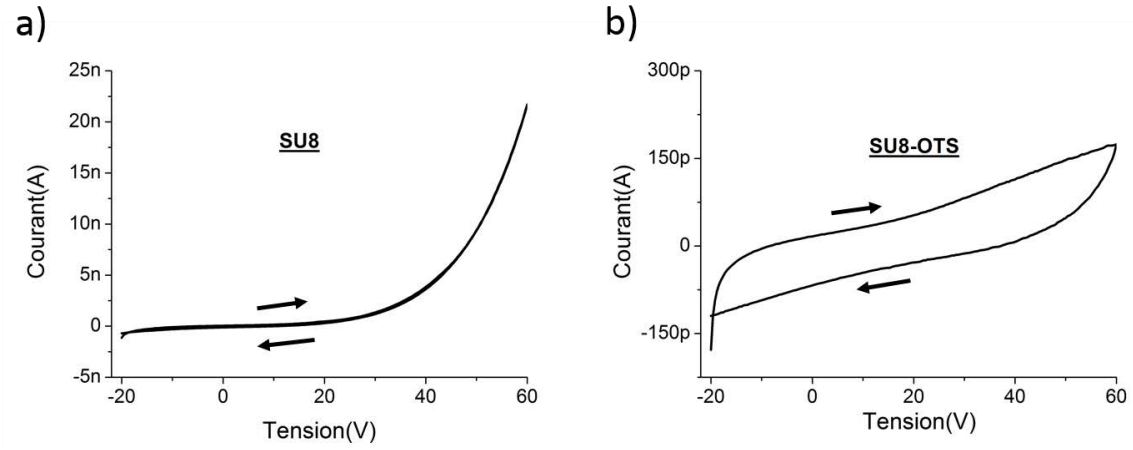


Figure 53 : caractéristiques I-V des structures MIM Al/isolant/Au pour l'isolant: a) SU8 ; b) SU8-OTS.

La modification de la SU8 provoque une diminution du courant à travers l'isolant d'un facteur > 100 comme dans le cas du transistor. Toutefois, on remarque l'apparition d'un fort hystérésis

pour l'isolant SU8-OTS dû à un piégeage de charges dans la couche d'OTS. En effet, la densité de charges piégée au balayage aller écrante le champ électrique et conduit à une diminution du courant pour le balayage retour. Le phénomène d'hystérésis démontre donc la présence d'une grande quantité de pièges dans la couche d'OTS. En conséquence, la dégradation de μ_{FElin}, SS et V_{TH} après fonctionnalisation provient sûrement d'une monocouche OTS défectueuse combinée à une couche de C_{60} plus désorganisée.

La présence de défauts à l'interface SCO/isolant est cohérente avec le décalage de la tension de démarrage V_{ON} pour les transistors à base de SU8-OTS. En effet, V_{ON} correspond à la tension de bandes plates qui dépend notamment de la présence de charges d'interface (équation (22)). Ici, le décalage de V_{ON} vers les tensions négatives serait en l'occurrence dû à la présence de charges fixes positives à l'interface SCO/isolant. De la même manière qu'une charge piégée écrante V_{GS}, le potentiel crée par une charge positive fixe à l'interface « diminue » la tension V_{GS} (<0) ressentit par le semi-conducteur et engendre une accumulation d'électron pour une valeur de potentiel plus négative.

Paramètre	Isolant	Moyenne (σ)	Ecart-type (μ)	Coefficient de variation (σ/μ) (%)
μ (cm²/V.s)	SU8	0,20	0,033	16,2
	SU8-OTS	0,04	0,01	24
V_{TH}(V)	SU8	5,7	0,78	13,5
	SU8-OTS	8,8	2,05	23,2
V_{ON}(V)	SU8	-2,4	0,49	20,3
	SU8-OTS	-9,6	2,86	30

Tableau 4 : Uniformité des paramètres électriques pour les deux isolants : moyenne, écart-type et coefficient de variation pour la mobilité linéaire, la tension de seuil et la tension de démarrage.

Un autre aspect important est l'uniformité des paramètres électriques, surtout lorsque l'on veut intégrer les transistors dans des circuits plus complexes. Idéalement, la mobilité à effet de champ et la tension de seuil doivent être constantes et indépendantes des dimensions du transistor. Les courbes de transfert réalisées pour différentes longueurs de canal (Figure 51) mettent en évidence une meilleure uniformité pour la SU8 seule, notamment au niveau de la tension de démarrage V_{ON}. Le Tableau 4 présente l'uniformité de la mobilité à effet de champ, de la tension de seuil et de la tension de démarrage. La dispersion des paramètres électriques augmente avec la fonctionnalisation ce qui démontre une réduction de l'uniformité. Nous verrons dans la section traitant de l'interface SCO/métal que l'uniformité est améliorée pour une densité de pièges plus faible, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus ici. Une explication de ce phénomène sera donnée plus loin.

3. Effet sur la stabilité électrique

La stabilité électrique des transistors a été évaluée par des mesures de « gate bias stress ». Cette mesure de stress électrique consiste en l'application prolongée d'une tension $V_{GS} > V_{TH}$ à $V_{DS} = 0$, afin de simuler le fonctionnement du transistor en régime passant (« on »). Pour cette étude, une tension $V_{GSstress} = V_{TH} + 10V$ est appliquée entre la grille et la source pendant 6 heures pour des transistors de dimension W/L = 4000 µm /5 µm. La tension de stress est stoppée toutes les 10 minutes pour mesurer une caractéristique de transfert à $V_{DS} = 10V$. Après le stress électrique, les transistors sont laissés en relaxation. Lors de la phase de relaxation, aucune tension V_{DS} et V_{GS} n'est appliquée (mesure de transfert toute les 10 min). L'étude de la relaxation du transistor permet essentiellement d'estimer la cinétique de dépiégeage des charges.

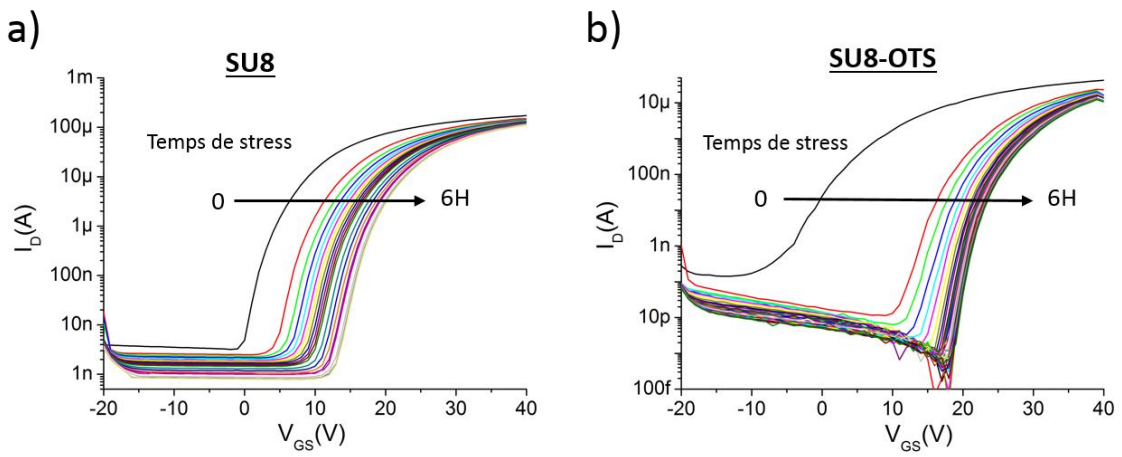


Figure 54 : Évolution des caractéristiques de transfert durant le stress électrique (6H) à $V_{GSstress} = V_{TH} + 10V$ et $V_{DS} = 0$ pour l'isolant: a) SU8 ; b) SU8-OTS – dimension des transistors: W/L = 4000 µm /5 µm – les mesures de transfert sont effectuées à $V_{DS} = 10V$.

La Figure 54 présente l'évolution des caractéristiques de transfert durant le stress électrique pour les deux isolants. La variation relative de la tension de seuil ($\Delta V_{TH} = V_{TH}(t) - V_{TH}(t=0)$) pendant la phase de stress et de relaxation est rapportée sur la Figure 55 a) alors que l'évolution de la pente sous le seuil pendant le stress électrique est présentée sur la Figure 55 b). Pour les deux types de transistors, la variation de tension de seuil ΔV_{TH} peut être ajustée selon les deux modèles introduits dans le chapitre 1, section II) G) 1. (Équations (26) et (27)). Il est donc difficile de définir le mécanisme d'instabilité prédominant.

L'isolant SU8 conduit à un plus faible décalage de la tension de seuil et donc à une meilleure stabilité électrique. Le transistor à base de SU8-OTS montre une plus petite taille de grain et une interface SCO/isolant de mauvaise qualité. La fonctionnalisation conduit donc à une plus

grande dégradation de la tension de seuil probablement en raison d'un phénomène de piégeage plus important dans les joints de grain et à l'interface SCO/isolant.

Le comportement des deux isolants présente des différences significatives surtout au niveau de l'évolution de SS pendant la phase de stress (Figure 55, b) et de la variation ΔV_{TH} durant la phase de relaxation (Figure 55, a). A mon avis, ces différences sont plus liées à l'introduction d'une couche d'OTS défectueuse qu'a un changement de morphologie du SCO.

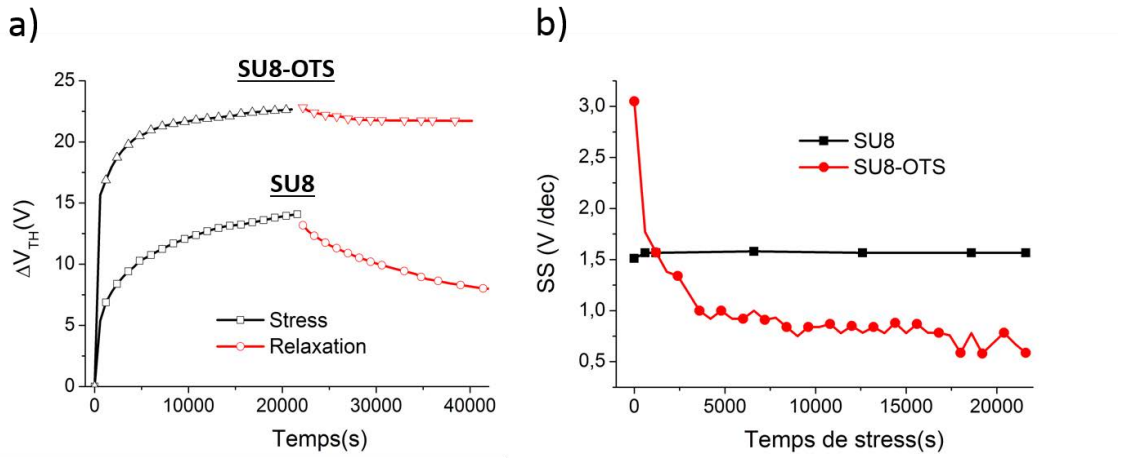


Figure 55 : a) Évolution de la variation de la tension de seuil (ΔV_{TH}) au cours du stress électrique ($V_{GSstress}$= V_{TH} +10V) et de la relaxation (pas de $V_{GSstress}$) ;b) Évolution de la pente sous le seuil(SS) pendant le stress électrique.

Intéressons-nous en premier lieu à l'évolution de la pente sous le seuil pendant la phase de stress. Pour la SU8, SS ne varie pas aux cours du stress (N_{trap} inchangée, remplissage de pièges préexistant compensé par la création dynamique d'états pièges). Concernant l'isolant SU8-OTS, SS diminue d'un facteur 2 lors des 600 premières secondes du stress indiquant une réduction importante de la densité de pièges. Cela peut être attribué au remplissage de pièges électroniques introduits par la couche d'OTS. L'écrantage électrostatique induit par la densité de charges piégées à l'interface serait ainsi à l'origine du changement abrupte de la tension de seuil observé lors de la deuxième mesure de transfert (ΔV_{TH} = 15V). Le changement de comportement de SS pour l'isolant SU8-OTS indiquerait donc des pièges électroniques de natures différentes probablement localisés dans la couche d'OTS.

L'évolution de ΔV_{TH} pendant la phase de relaxation (Figure 55, a) semble corroborer l'existence de pièges de natures différentes pour les transistors à base d'OTS. Le recouvrement de V_{TH} lors de la phase de la relaxation est lié au dépiégeage des charges. Le dépiégeage d'une charge peut avoir lieu par effet tunnel, grâce à l'agitation thermique ou par recombinaison. Plus un piège est énergétiquement profond et plus la probabilité de dépiégeage sera faible. Cela se

traduira par une relaxation de V_{TH} plus lente. Pour extraire la durée de vie des charges piégées, la décroissance de V_{TH} peut être ajustée selon une fonction exponentielle étirée [183] :

$$\Delta V_{TH}(t) = \Delta V_{THo}\, exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)^{\beta} \quad (38)$$

Avec ΔV_{THo} le décalage de la tension de seuil après stress, β le coefficient exponentiel et τ la durée de vie des charges piégés. On obtient $\tau = 5{,}5.10^4$s pour l'isolant SU8 et $\tau > 10^{10}$s pour l'isolant SU8-OTS. On observe donc un phénomène de dépiégeage beaucoup plus lent pour l'OTS, suggérant la présence de pièges énergétiquement plus profond. L'existence de pièges profonds pour l'isolant SU8-OTS est cohérente avec la présence de groupement chimique comportant de l'oxygène dans la couche d'OTS. Ainsi, la diminution de stabilité observée pour l'isolant fonctionnalisé serait principalement due à la présence de pièges profonds situés dans la couche d'OTS défectueuse.

4. Bilan

La modification de l'interface SU8/C_{60} par l'intermédiaire de l'OTS conduit à une réduction des performances, de la stabilité et de l'uniformité des paramètres électriques. La dégradation des caractéristiques du transistor après fonctionnalisation a été attribuée à une densité de pièges plus importante à l'interface isolant/SCO et dans le SCO. L'augmentation de la densité de pièges provient d'une part de la mauvaise qualité de la couche SAM et d'autre part d'un changement de morphologie du film C_{60}. Pour remédier à ces problèmes, il faudrait :

- Optimiser le procédé de fonctionnalisation pour améliorer la qualité de la monocouche.
- Changer de molécule SAM afin de promouvoir une meilleure organisation de SCO.

Cependant, obtenir une bonne qualité de fonctionnalisation n'est pas trivial, surtout pour les isolants organiques [164]. Par la suite, nous nous sommes donc concentrés sur la modification des électrodes source et drain qui est beaucoup plus facile à mettre en œuvre.

5. Application

Initialement, l'objectif de cette thèse était de fabriquer un écran à matrice active intégrant les clusters de métaux de transition synthétisés dans le laboratoire ISCR. Au cours du développement des transistors, nous nous sommes donc intéressés à l'étude du pixel. La Figure 56 présente l'architecture la plus simple d'un pixel de type LED. Il est constitué d'un circuit d'adressage qui permet de piloter la LED (organique ou non). Le circuit d'adressage est quant

à lui composé de deux transistors organiques (T1 et T2) et d'une capacité de stockage. Pour comprendre les exigences requises sur les transistors et la capacité, on peut s'intéresser au fonctionnement simplifié du circuit d'adressage :

Dans un premier temps, la ligne d'adressage « Sélection » est OFF ($V_{Sélect}$ =0V) : le transistor T1 est bloqué et le potentiel en M est maintenu par le condensateur. Le signal « Data » n'a donc aucune influence sur le circuit. Lors de la phase d'adressage, T1 est passant (ON). La capacité se charge et le nœud M voit son potentiel augmenter jusqu'à atteindre la valeur V_{Data}. Enfin, la ligne d'adressage est mise en mode OFF et le circuit devient autosuffisant : la tension $V_M = V_{Data}$ mémorisée par la capacité de stockage (C) est alors converti en courant par T2 afin d'alimenter la LED.

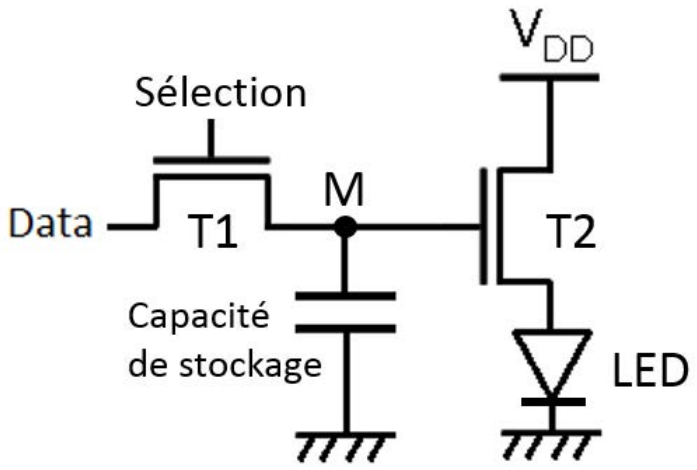


Figure 56 : Architecture d'un pixel pour une matrice active – le pixel se trouve entre les lignes d'adressage (Sélection) et de données (Data).

Dès lors, il apparait que T1 est un transistor de commutation, T2 une source de courant et C une capacité permettant de stocker le signal « Data ». Les exigences sur T1, T2 et C sont les suivantes :

- <u>Pour le transistor T1</u> : un faible courant I_{Off} pour maintenir la tension V_M constante (luminosité) et une commutation rapide de l'état OFF à l'état ON (faible SS).
- <u>Pour la capacité</u> : le temps de stockage du signal « data » doit être supérieur au temps de rafraichissement de l'image (intervalle de temps entre deux phases d'adressage).
- <u>Pour le transistor T2</u> : une bonne stabilité sous polarisation pour avoir une luminosité constante, un courant I_{on} et une mobilité à effet de champ importante, une commutation rapide de l'état OFF à l'état ON (faible SS) et une bonne uniformité des paramètres électriques sur l'ensemble des pixels afin d'obtenir une bonne qualité d'image.

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'aspect matriciel plutôt qu'aux exigences liées aux transistors (SS, I_{DON}, I_{DOFF}, stabilité électrique). Dans un premier temps, nous avons étudié le stockage du signal « data » dans la capacité puis nous avons évalué l'uniformité de la mobilité à effet de champ pour une matrice de 100 transistors. Dans les deux cas la structure des transistors est la suivante : Al/SU8/Au/C_{60}.

a) Capacité Al/SU8/Au : stockage de l'information

La Figure 57 b) présente le montage électrique utilisé pour estimer le temps de stockage du signal « data » dans la capacité Al/SU8 (450 nm)/Au.

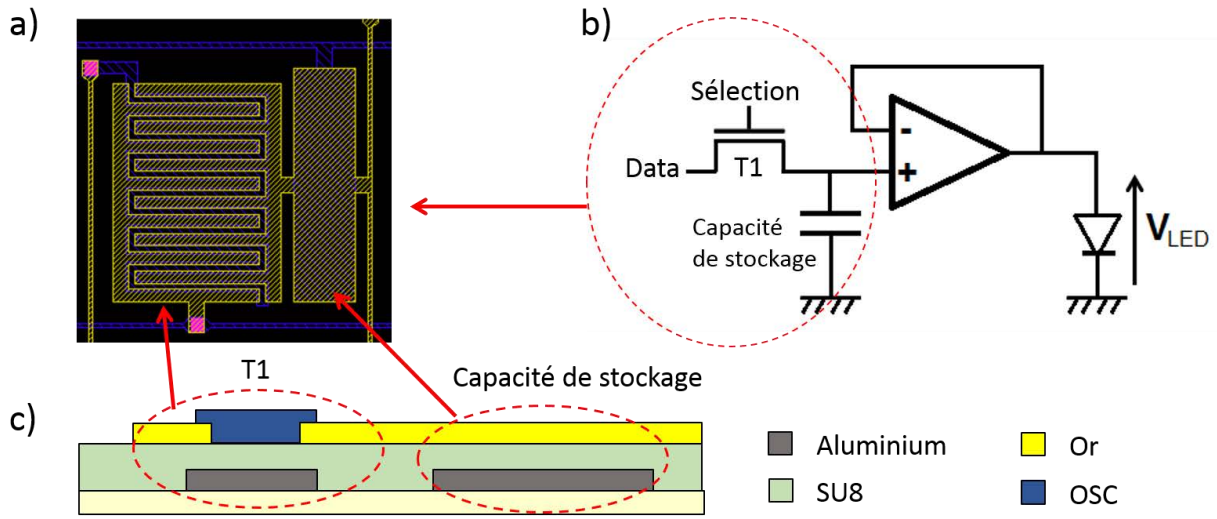


Figure 57 : a) Design du circuit composé d'une capacité et d'un transistor de commutation ; b) Schéma du circuit électrique permettant d'étudier le stockage des données à transmettre – la capacité et le transistor de commutation sont fabriqués sur un substrat de verre alors que l'AOP et la LED sont externalisés ; c) Représentation schématique en coupe du circuit présenté en a).

Le montage est composé de deux parties distinctes :

- En « externe » : une LED couplée à un amplificateur opérationnel (AOP) monté en suiveur. Le rôle de l'AOP est de supprimer les effets liés à l'oscilloscope (faible impédance d'entrée).
- En « interne » : le transistor de commutation et la capacité sont fabriqués sur un substrat de verre. Les Figure 57 a) et c) montrent une vue de dessus et en coupe du circuit composé du transistor et de la capacité de stockage.

Pour simuler le fonctionnement d'un pixel, une impulsion de tension d'une amplitude de 40V et d'une durée de 1s est appliquée à la ligne de sélection (Figure 58, c). L'évolution temporelle de la tension aux bornes de la capacité est évaluée par l'intermédiaire de la tension V_{LED}. La

Figure 58 c) présente l'évolution de la tension aux bornes de la LED au cours du temps pour V_{Data} =10V. Lorsque $V_{Sélect}$ = 40V (Figure 58, a), le transistor de commutation est passant. La capacité se charge et la tension $V_M = V_{LED}$ devrait idéalement atteindre V_{Data} = 10V. En réalité la tension aux bornes de la LED n'excède pas V_{Data}'= 3V. En effet, par défaut, la LED limite la tension et les 7 volts restant se retrouvent aux bornes du transistor. Lorsque $V_{Sélect}$ passe de 40 à 0V, le transistor est bloqué (Figure 58, b). La tension aux bornes de la capacité/LED reste constante pendant 4 secondes, ce qui correspond au temps de stockage de V_{Data}'. La décroissance observée par la suite correspond probablement à la décharge de la capacité. Les temps de rafraîchissement des écrans actuels se situent entre 1 et 20 ms. Ainsi, la capacité formée de l'empilement Al/SU8/Au possède le niveau de performance requis pour l'application visée.

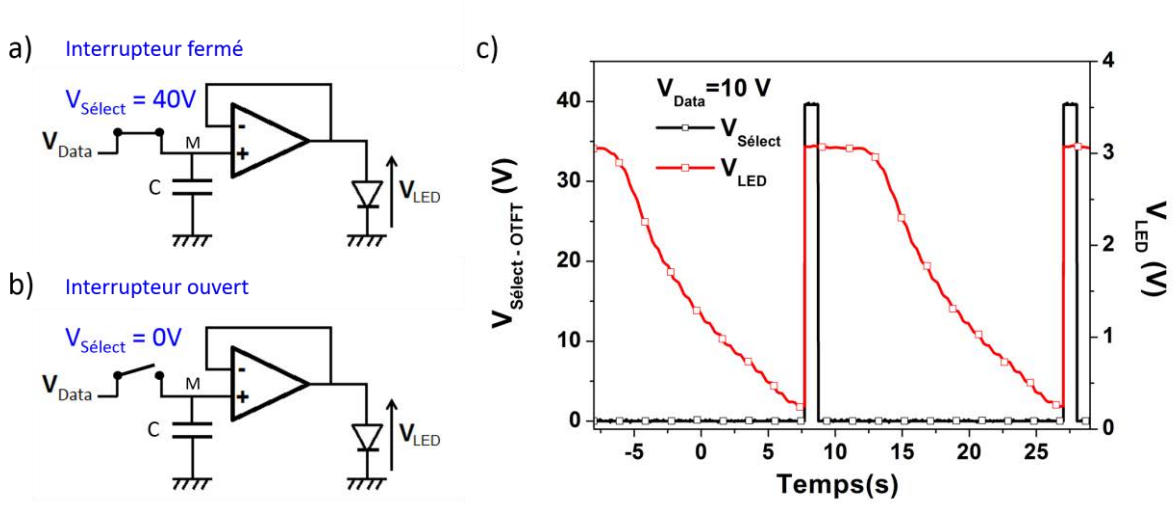


Figure 58 : Représentation schématique du circuit électrique pour : a) $V_{Sélect}$ = 40V et b) $V_{Sélect}$ = OV – le transistor de commutation fait office d'interrupteur ; c) Evolution de la tension aux bornes de la LED en fonction du temps en réponse au signal carré de tension appliqué au transistor de commutation.

b) Matrice de transistors

L'uniformité de la mobilité à effet de champ linéaire a été évaluée pour une matrice transistors. La Figure 59 a) montre une photo du dispositif fabriqué sur un substrat PEN flexible d'une épaisseur de 25 µm. La matrice (Figure 59, b) est composée de 100 transistors en peignes interdigités de dimensions W/L = 10 000 µm/5 µm.

Les Figure 59 c) et d) présentent respectivement la dispersion et l'uniformité spatiale de la mobilité à effet de champ linéaire. Les deux figures montrent une mauvaise uniformité spatiale et une dispersion assez élevée. Nous avons vu dans la section 2) que l'uniformité des paramètres électriques est influencée par la quantité de défauts présents dans le semi-conducteur

et à l'interface diélectrique/SCO. Mise à part l'interface isolant/SCO, une autre façon de jouer sur la morphologie du semi-conducteur et donc sur la densité de pièges est de fonctionnaliser les électrodes source et drain. Nous allons donc nous intéresser à la modification de l'interface métal/SCO, qui constitue un autre moyen d'améliorer les caractéristiques des transistors.

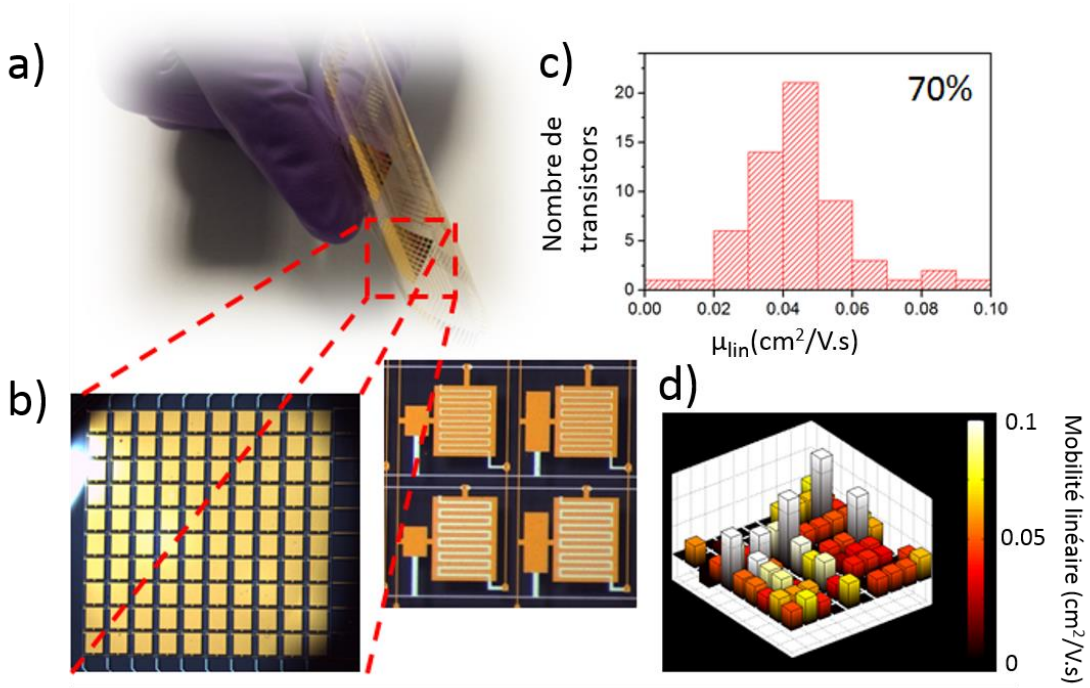


Figure 59 : a) Photographie des matrices fabriquées sur un substrat PEN flexible ; b) Photographie d'une matrice de 100 transistors (10x10)- les transistors sont de dimensions W/L = 10 000 µm/5 µm et ont une structure en peignes interdigités ; c) Dispersion de la mobilité à effet de champ linéaire ; d) Uniformité spatiale de la mobilité à effet de champ linéaire.

B) Interface C_{60} / électrodes source et drain

Dans cette partie, nous nous sommes focalisés sur l'interface semi-conducteur organique /électrodes source et drain. L'injection de charges à cette interface joue un rôle clé sur les performances du transistor et peut être optimisée par une fonctionnalisation des électrodes au moyen de SAMs. Pour une géométrie grille basse/contacts bas, les SAMs ont un impact sur la barrière d'énergie à la jonction SCO/métal mais aussi sur la morphologie du SCO. Un changement de résistance de contact peut donc être d'origine morphologique ou énergétique. Des mesures AFM ont été réalisées pour déterminer la contribution relative des deux phénomènes. Les caractéristiques électriques nous ont ensuite permis de relier la morphologie du SCO aux performances, à l'uniformité et à la stabilité électrique des transistors.

Pour cette étude la couche de C_{60} a été déposée à une vitesse de 0,03 Å/s avec un vide de $1{,}0.10^{-5}$ mbar. L'épaisseur finale du film est de 13 nm. La Figure 60 présente les trois molécules thiols employées pour fonctionnaliser les électrodes source et drain en or. La molécule thiols la plus prometteuse (DABT) a été utilisée pour le pilotage d'une LED rouge puis testée sur des électrodes d'argent.

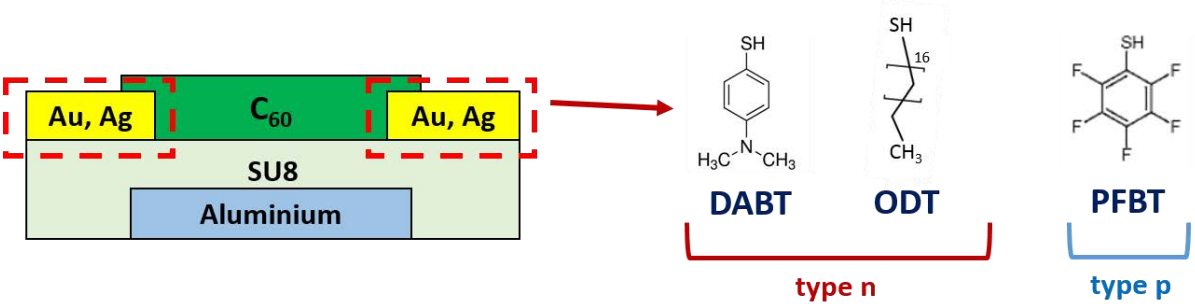


Figure 60 : Structure chimique des molécules thiols utilisées pour modifier les électrodes sources et drain.

1. Fonctionnalisation des électrodes d'or

Ici, le jeu de masque n°1 a été employé pour fabriquer les transistors (W= 4000 µm, ≠ L).

a) Propriétés de surface des électrodes modifiées

Les mesures d'angles de contact ont été effectuées pour essayer de comprendre l'effet du traitement de surface sur la morphologie du C_{60} évaporé. Le Tableau 5 regroupe les valeurs des angles de contact et des énergies de surface pour les différentes électrodes d'or et pour une surface de SU8 exposée ou non à l'ODT. On peut, tout d'abord, remarquer que l'énergie de surface de l'or ne correspond pas aux valeurs trouvées dans la littérature (1500 mN/m)[184]. Lorsqu'elle est exposée à l'air, la surface d'or tend à minimiser son énergie de surface par absorption de molécules d'eau ou de contaminants organiques [185]. Ainsi, la valeur mesurée ne reflète pas l'état de surface de l'or pendant l'évaporation du C_{60} sous vide. On peut donc supposer que les électrodes d'or modifiées possèdent une énergie de surface largement inférieure à celle de l'or lors de l'évaporation. Comme attendu [186], les angles de contact et l'énergie de surface dépendent de la nature chimique de la molécule thiol. En effet, l'énergie de surface des électrodes Au-ODT, Au-PFBT et Au-DABT sont respectivement égales à 24,3 ; 38,4 et 55,3 mN/m. Les molécules thiols DABT et PFBT présentent des groupes chimiques terminaux polaires alors que l'ODT n'en possède pas. Il est donc logique d'observer une contribution polaire (%) plus importante pour les électrodes Au-PFBT/DABT. Enfin, un substrat recouvert de SU8 a été plongé dans un bain de fonctionnalisation (ODT) pour savoir si

les thiols peuvent réagir avec la SU8 et modifier les propriétés de surface. Les valeurs d'angle de contact avant et après exposition sont similaires. Ainsi, l'interface SU8/C_{60} le long du canal est équivalente pour les quatre dispositifs.

Surface	Angles de contact(°)		Energie de surface (mN/m)			
	Eau	Diiodomethane	Totale	Dispersive	Polaire	% Polaire
Au	78	27	51,6	39,2	12,4	-
Au-ODT	108	73	24,3	21,7	2,6	10,7
Au-PFBT	89	47	38,4	31,1	7,3	19
Au-DABT	70,1	17,5	55,3	41,9	13,4	24,2
SU8	73,2	39,6	46	34,6	11,4	24,7
SU8-ODT	73,8	39,1	45,9	34,9	11	-

Tableau 5 : Angles de contacts et énergies de surface pour des substrats recouverts : d'or, d'or fonctionnalisé avec l'ODT/ PFBT/DABT, de SU8 et de SU8 exposée au thiol ODT.

b) Morphologie du film de C_{60} sur l'isolant et les électrodes drain et source

La Figure 61 montre les images AFM 2D, 3D et les profiles 1D extraits pour un film de C_{60} déposé sur l'or (a), sur l'or fonctionnalisé (b, c, d) et sur l'isolant SU8 (e). Les images (a, b, c, d) correspondent donc à la morphologie du film de C_{60} sur les électrodes source et drain alors que l'image (e) représente la morphologie de la couche semi-conductrice au niveau du canal.

Les images AFM montrent clairement que la morphologie de la couche de C_{60} évaporée dépend de la nature du substrat. Lorsque l'évaporation thermique se produit, les énergies de surface et les groupements chimiques différents induisent probablement des processus de germination et de croissance dissemblables. Tandis que la surface d'or conduit à un film rugueux et désorganisé, les électrodes fonctionnalisées et l'isolant SU8 semblent promouvoir une meilleure organisation. Comme rapporté pour d'autres semi-conducteurs organiques [187, 188], la fonctionnalisation de l'or diminue l'énergie de surface et conduit à une taille de grain plus importante. L'analyse des fonctions PSDF extraites des images AFM 2D permet d'obtenir la rugosité et la taille des grains pour les couches de C_{60} déposées sur les différentes électrodes. La fonctionnalisation de l'or entraine une diminution de la rugosité de surface et une augmentation de la taille des grains.

Comparé à l'or (σ = 0,25 nm), les électrodes modifiées aux thiols ODT, PFBT et DABT montrent respectivement une rugosité σ = 0,04 ; 0,08 et 0,04 nm. En ce qui concerne la taille de grain, le thiol ODT induit une faible amélioration de la taille des domaines cristallins (τ = 12 nm) par rapport à la surface d'or (τ = 10 nm). En revanche, les couches de C_{60} déposées sur les

électrodes Au-PFBT et Au-DABT présentent une nette augmentation de la taille des grains (respectivement τ = 22 et 27 nm).

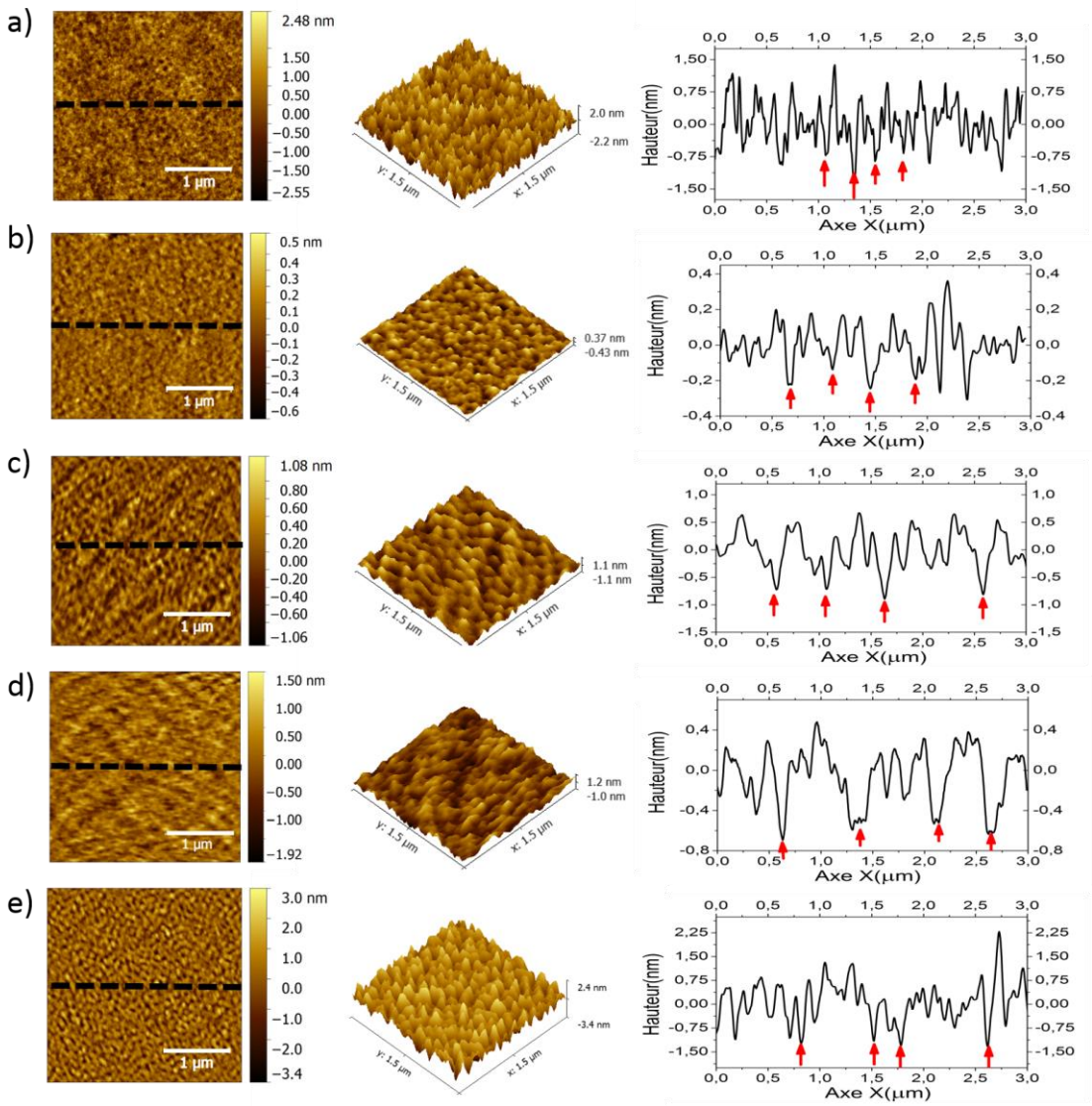


*Figure 61 : Images AFM 2D (3 µm*3 µm), images AFM 3D agrandies (1.5 µm*1.5 µm) et profils 1D correspondants pour une couche de C_{60} déposé sur une surface de : a) Au ; b) Au-ODT ; c) Au-PFBT ; d) Au-DABT ; e) SU8 – les lignes en pointillé noir sur les images AFM 2D représentent l'axe d'extraction des profils 1D.*

Les profils 1D présentés sur la Figure 61 mettent en évidence une organisation des films à plus grande échelle avec l'observation d'agrégats de C_{60} situés entre deux flèches rouges. La taille des agrégats sur les électrodes semble suivre la même évolution que la taille des grains. La distance moyenne entre deux flèches rouges pour les surfaces Au, Au-ODT, Au-PFBT et Au-DABT sont respectivement égales à 0,25 ; 0,40 ; 0,66 et 0,67 µm. Pour résumer, la modification des électrodes d'or provoque une amélioration de l'organisation de la couche de C_{60} à plusieurs échelles, synonyme d'une quantité de pièges électroniques moins importante par rapport à l'or.

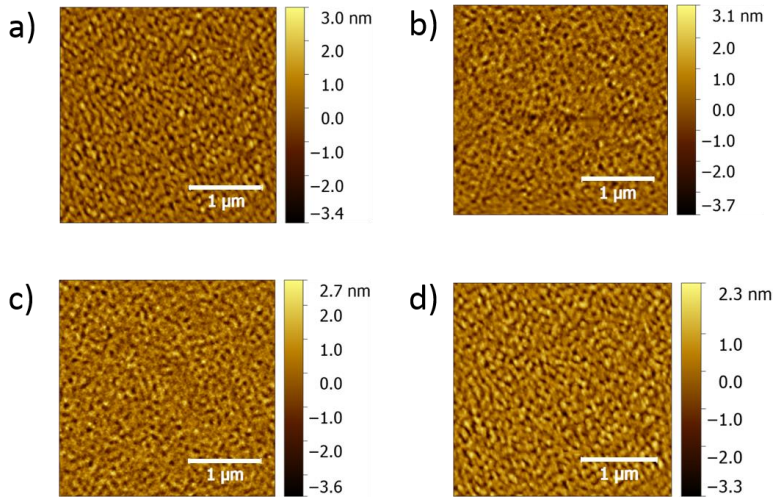


*Figure 62 : Images AFM 2D (3*3 µm) d'un film de C_{60} déposé sur une surface de : a) SU8 ; SU8 exposée au thiol b) ODT ; c) PFBT ; d) DABT.*

Afin de confirmer les mesures d'angles de contacts effectuées sur la SU8, la morphologie du film de C_{60} a été caractérisée au niveau du canal pour les quatre dispositifs (Figure 62). Les images AFM 2D montrent que la morphologie de la couche de C_{60} ne change pas de manière significative lorsqu'elle est déposée sur une surface de SU8 nu ou exposée aux thiols ODT, PFBT et DABT. Les analyses PSDF et les profils 1D indiquent une taille moyenne de grains et d'agrégats égales à 24 nm et 0,60 µm. Ainsi, les caractérisations d'angles de contacts et de morphologie indiquent que la fonctionnalisation des électrodes n'a pas d'impact sur la surface de SU8 et sur la morphologie de la couche de C_{60} au niveau le canal. Dans cette région, le SCO et l'interface SCO/isolant sont donc identiques pour l'ensemble des dispositifs.

c) Effet sur les performances et l'uniformité des paramètres électriques

La Figure 68 présente les caractéristiques de sortie pour des transistors dont les électrodes ont subi ou non un traitement de surface. Les courbes de transfert peuvent être observées un peu plus loin dans le manuscrit au niveau du paragraphe traitant de l'uniformité (Figure 64) et de la stabilité électrique (Figure 68) des transistors. Les paramètres électriques moyens extraits en régime linéaire et saturé (μ_{FEsat}) sont rassemblés dans le Tableau 6. Comme expliqué dans la partie précédente, le traitement de surface des électrodes n'induit pas de changement de morphologie du C_{60} au niveau du canal. Ainsi, les différences de propriétés électriques mesurées pour le quatre échantillons proviennent uniquement de la région des électrodes source et drain.

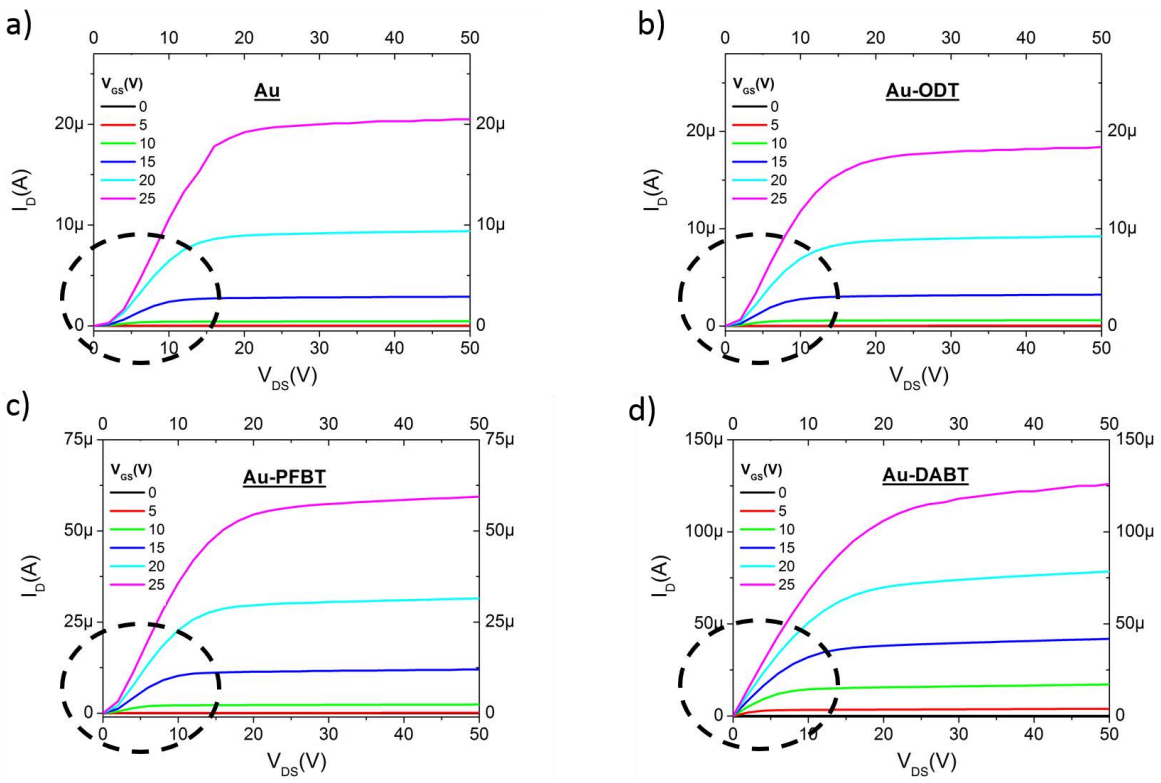


Figure 63 : Caractéristiques de sortie pour des transistors ayant des électrodes drain /source non fonctionnalisé a) ; et modifiées avec le thiol : b) ODT ; c) PFBT ; d) DABT – transistors de dimensions W/L = 4000 µm/20 µm.

Électrode	V_{TH} (V)	V_{ON} (V)	SS (V/dec)	I_{on}/I_{off} -	Rc [a)] (kΩ)	μ_{lin} (cm^2/V.s)	μ_{sat} [b)] (cm^2/V.s)	$W_{Électrode}$ [c)] (eV)
Au	10,5	-6,5	2,8	$2,5.10^5$	5,2	0,12	0,56	4,9 [186]
Au-ODT	10,1	-3,5	2,3	$6,0.10^4$	3,3	0,15	0,88	3,9 [189]
Au-PFBT	8,5	-2,4	1,9	$7,0.10^4$	2,3	0,24	1,27	5,5 [186]
Au-DABT	6,3	-2,7	1,0	$9,0.10^4$	1,4	0,3	1,52	4,4 [175]

Tableau 6 : Paramètres électriques moyens (15 transistors) en régime linéaire (V_{DS} = 10V) pour des transistors contenant différentes électrodes : Au, Au-ODT, Au-PFBT et Au-DABT – a) Résistances de contacts obtenues à V_{GS} = 40V par VTM et TLM – b) Mobilité à effet de champ saturée mesurée à V_{DS} = 100V pour des transistors de dimension W/L = 4000 µm /5 µm – c) Travaux de sortie des électrodes extraits de la littérature.

La modification des électrodes d'or entraine une amélioration de la mobilité à effet de champ, de la tension de seuil et de la pente sous le seuil. L'augmentation de la mobilité à effet de champ d'un échantillon à l'autre est associée à une diminution de R_C et donc à une meilleure injection de charges aux électrodes. L'efficacité de l'injection peut être mise en évidence sur les caractéristiques de sortie. Les électrodes d'or présentent un phénomène d'injection non linéaire, signe de fortes résistances de contact. Cet effet diminue pour les électrodes Au-ODT/PFBT et disparait totalement pour l'Au-DABT. Dans certains cas [97, 95], l'amélioration de R_C est directement liée au travail de sortie de l'électrode et peut donc être attribuée à un changement de la barrière d'injection à l'interface SCO/métal induit par la molécule thiol. Pour notre étude, l'efficacité de l'injection ne semble pas corrélée aux travaux de sortie des électrodes (règle de

Schottky). En effet, l'électrode Au-DABT (R_c = 1,4 kΩ) améliore l'injection de charges par rapport à l'ODT (R_c = 3,3 kΩ) alors que le travail de sortie de l'électrode Au-ODT est théoriquement mieux adapté pour injecter des électrons dans la LUMO du C_{60} (3,6 eV). De plus, l'électrode Au-PFBT (R_c = 2,3 kΩ) conduit à une meilleure injection d'électrons que l'or (R_c = 5,2 kΩ) malgré un travail de sortie plus adapté pour injecter les trous. Ce genre de comportements, déjà rapporté dans la littérature [32, 35], a été attribué à une meilleure organisation du SCO au niveau des électrodes drain/source. Les images AFM et analyses PSDF réalisées dans la partie précédente corrobore cette explication. La taille des grains et des agrégats de C_{60} sont en effet plus importantes pour les électrodes Au-PFBT et Au-DABT que pour les contacts Au et Au-ODT.

On peut donc attribuer la réduction de résistance de contact à un changement de morphologie plus qu'à une évolution de la barrière d'énergie induit par le dipôle des molécules thiols. Comme rapporté pour d'autres semi-conducteurs organiques [190, 191], les électrodes d'or induisent une mauvaise organisation de la couche de C_{60} au niveau des contacts. Dans ce cas, les régions de faible mobilité engendrées limitent fortement l'injection et dictent le transport de charges dans l'ensemble du dispositif (chute de potentiel le long du canal). Au contraire [187, 192], les faibles énergies de surface des électrodes modifiées favorisent généralement une taille de grains plus importante, diminuant la densité de pièges associée aux joints de grains. L'injection et le transport de charges au niveau des électrodes sont ainsi améliorés. La réduction de la résistance de contact observée, dans le cas de notre étude, est effectivement corrélée à une augmentation de la taille des grains de C_{60}, confirmant l'hypothèse d'une injection de charges essentiellement gouvernée par la morphologie du SCO au niveau des électrodes.

Les changements de morphologie du SCO permettent aussi d'expliquer les évolutions de la pente sous le seuil (SS) et de la tension de seuil (V_{TH}) observées pour les différentes électrodes (Tableau 6). La pente sous le seuil est effectivement corrélée à la présence de pièges à l'interface SCO/isolant et dans le volume du SCO. Ainsi, une taille de grains plus importante au niveau des électrodes diminue probablement la densité de pièges associée aux joints de grain et améliore SS. L'influence de la morphologie du SCO (au niveau des contacts) sur la tension de seuil a déjà été rapportés dans la littérature [98] et peut être expliquée de la manière suivante: la formation du canal conducteur survient à l'interface source/SCO et se trouve surement ralentie par la présence de défauts ou plus généralement de désordre. Il est donc logique que V_{TH} diminue pour une amélioration de la morphologie au niveau des électrodes.

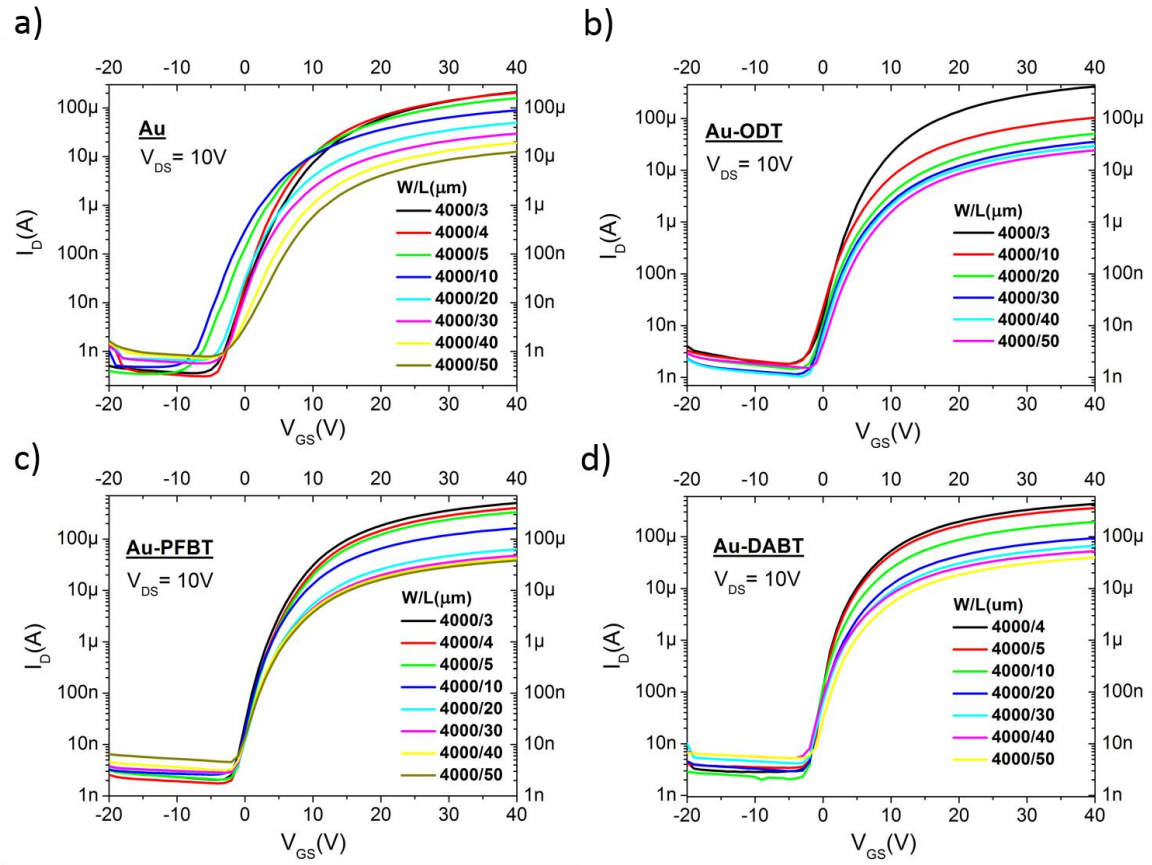


Figure 64 : Caractéristiques de transferts en régime linéaire (V_{DS}=10V) avec différentes longueur de canal W/L pour les quatre électrodes drain/source : a) Au ; b) Au-ODT ; c) Au-PFBT ; d) Au-DABT.

Un autre aspect important des caractéristiques du transistor est l'uniformité des paramètres électriques. Par exemple, un amplificateur opérationnel nécessite l'uniformité des paramètres sur au moins huit transistors. Ainsi, une bonne uniformité est requise pour l'intégration des transistors dans des circuits complexes. La Figure 64 montre les courbes de transferts en régime linéaire mesurées pour les quatre dispositifs présentant différentes longueurs de canal. On remarque que la fonctionnalisation améliore l'uniformité, notamment pour la tension de démarrage. Une analyse complète des paramètres extraits en régime linéaire met en évidence une augmentation de l'uniformité pour la tension de démarrage mais aussi pour la tension de seuil et la mobilité à effet de champ (Tableau 7). L'amélioration de l'uniformité est corrélée à une meilleure organisation de la couche active au niveau des contacts. En effet, la dispersion de V_{TH}, V_{ON} et μ_{FElin} diminue de l'or au DABT, c'est-à-dire lorsque la taille des grains et des agrégats de C_{60} augmentent. L'amélioration de l'uniformité peut être expliquée de la manière suivante : les pièges associés aux joints de grains ne sont pas prédictibles en termes de comportement électrique. Comme la réponse des transistors est liée à la densité de défauts, les caractéristiques électriques des OTFTs ne peuvent pas être uniformes lorsque la couche semi-

conductrice est très désorganisée au voisinage des contacts.

Paramètre	Electrode	Moyenne (σ)	Ecart-type (μ)	Coefficient de variation (σ/μ) (%)
μ_{lin} (cm²/V.s)	Au	0,12	0,014	**11,9**
	Au-ODT	0,15	0,016	**10,7**
	Au-PFBT	0,24	0,013	**5,4**
	Au-DABT	0,3	0,007	**2,4**
V_{TH} (V)	Au	10,5	1,5	**14,3**
	Au-ODT	10,1	1,17	**11,6**
	Au-PFBT	8,5	0,34	**4,0**
	Au-DABT	6,3	0,27	**4,1**
V_{ON} (V)	Au	-6,5	2,87	**44,3**
	Au-ODT	-3,5	0,83	**23,9**
	Au-PFBT	-2,4	0,51	**21,3**
	Au-DABT	-2,7	0,48	**18,0**

Tableau 7 : Uniformité des paramètres électriques pour les différentes électrodes : moyenne, écart-type et coefficient de variation pour la mobilité linéaire et la tension de seuil.

Pour finir, nous avons étudié l'effet de la longueur du canal sur la mobilité à effet de champ en régime linéaire et saturé.

- Régime linéaire :

Pour être capable de construire des modèles cohérents, les concepteurs de circuits électroniques complexes demandent une dépendance linéaire inverse du courant de drain I_{DON} avec la longueur du canal. En d'autres termes, la mobilité à effet de champ linéaire doit être indépendante de la longueur du canal.

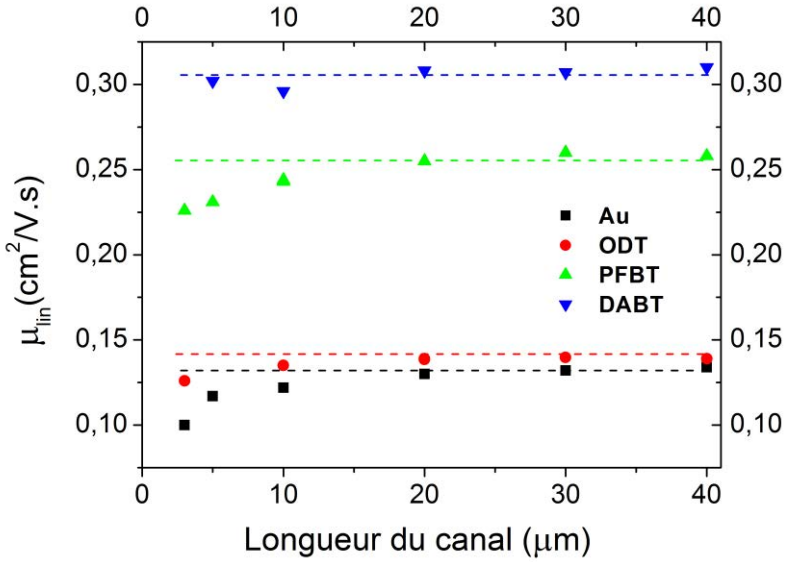


Figure 65 : Evolution de la mobilité linéaire en fonction de la longueur de canal pour les différentes électrodes.

La Figure 65 montre l'évolution de la mobilité linéaire en fonction de la longueur de canal pour les différentes électrodes source et drain. La variation de mobilité entre les grandes et petites longueurs de canal pour les électrodes Au, Au-ODT, Au-PFBT et Au-DABT sont respectivement égales à 25% ; 14,5% ; 12,5% et 4,6%. Pour l'or, la mobilité baisse à mesure que la longueur de canal diminue car la résistance de contact devient prédominante comparée à celle du canal. Cet effet diminue lorsqu'on passe de l'or au PFBT et disparait pour le DABT. Cela implique que les électrodes source et drain fonctionnalisées au DABT conduisent à des résistances de contacts négligeables devant la résistance du canal, même pour de faible dimension L.

- <u>Régime saturé</u> :

La Figure 66 a) présente l'évolution la mobilité à effet de champ saturée en fonction de la longueur de canal pour les transistors dont les électrodes ont été modifiées avec la molécule thiols ODT. Ce type de courbe est obtenu pour tous les échantillons, modifiés ou non. La mobilité croît exponentiellement lorsque L diminue, c'est-à-dire quand le champ électrique transversale $E_{DS} = V_{DS}/L$ augmente. Cette relation mobilité/champ électrique est probablement due à l'effet Poole Frenkel (cf. Chapitre 1, partie I), D), 2.) :

$$\mu = \mu_0 \cdot exp\left(\beta\sqrt{F}\right) \quad (39)$$

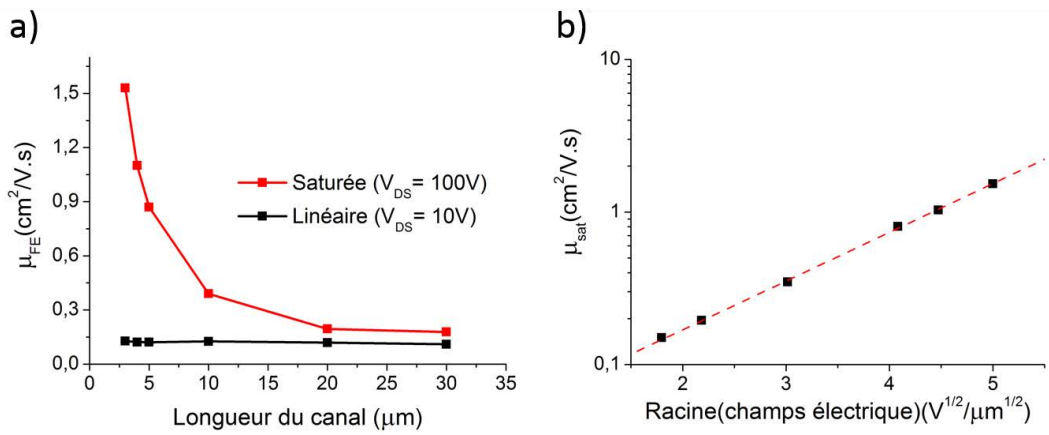


Figure 66 : a) Variation de la mobilité linéaire (V_{DS} =10V) et saturée (V_{DS}=100V) en fonction de la longueur de canal pour un transistor contenant des électrodes source et drain Au-ODT ; b) Mobilité saturée μ_{sat} en fonction de la racine du champ électrique E = V_{DS}/ L pour les électrodes Au-ODT – la relation linéaire obtenue met en évidence une conduction de type Poole Frenkel.

La mobilité représentée en échelle log présente une croissance linéaire avec la racine du champ électrique démontrant qu'il s'agit bien de cet effet (Figure 66, b). Ce type de conduction est principalement observé pour des matériaux désordonnés, ce qui est cohérent avec la faible taille

des grains de C_{60} extrait des analyses PSDF. Plus particulièrement, ce type de conduction indique la présence d'un grand nombre de pièges coulombiens/chargés. La différence de mobilité linéaire/saturée observée pour les faible L est donc due à l'effet Poole Frenkel. Pour les grandes valeurs de L, l'effet du champ électrique transversal devient négligeable et la différence de mobilité pourrait venir des résistances de contact. La chute de potentiel engendrée par les contacts est, par rapport à V_{DS}, moins importante en régime saturée (V_{DS}=100V) que en régime linéaire (V_{DS}=10V). Ainsi la mobilité linéaire est plus faible car elle est sous-estimée dans le calcul (cf. Chap 1, II), D) 2.a).

V_{DS}	50 V	70 V	100 V
Mobilité saturée (cm^2/V.s)	1,1	1,34	1,52

Tableau 8 : Évolution de la mobilité saturée en fonction de V_{DS} pour un transistor dont les électrodes source et drain ont été modifié avec du DABT - W/L = 4000 µm /5 µm.

Finalement, l'effet Poole Frenkel peut aussi être mis en évidence en augmentant la tension V_{DS} à longueur de canal L fixée (cf. Tableau 8). Le tableau ci-dessous montre la mobilité saturée pour trois valeurs de tension V_{DS} pour un transistor de dimension W/L = 4000 µm/5 µm fonctionnalisé avec la molécule thiol DABT.

d) Effet sur la stabilité électrique du transistor

Pour cette étude, la stabilité des transistors a été estimée par des mesures de polarisation constante et d'hystérésis. La Figure 67 a) présente la décroissance du courant de drain sous polarisation constante (V_{DS} = 10V, V_{GS} = 20V) pendant 1 heure pour les quatre électrodes étudiées. Les résistances de contacts mesurées avant et après polarisation constante sont exposées sur l'histogramme de la Figure 67 b). Enfin la dégradation des courants I_D et I_G ainsi que la variation de R_C (ΔR_c) pendant le stress électrique sont regroupées dans le Tableau 9.

Électrode	$I_D(t)/I_D(0)$ a) (%)	$I_G(t)/I_G(0)$ a) (%)	ΔR_c b) (%)	ΔV_{HYST} c) (V)	V_{TH} c) (V)	SS c) (V/dec)
Au	1,2	27,3	230,7	5,2	10,5	2,7
Au-ODT	3	25,1	204,4	4	10,1	2,5
Au-PFBT	6,6	31,2	105,6	2,4	8,5	1,9
Au-DABT	43,7	23,5	68,1	0,8	6,3	1

Tableau 9 : a) Valeurs finales des courant de drain et de grille normalisés pour la polarisation constante présentée en Figure 62 ; b) Variation de la résistance de contact correspondante avant et après polarisation constante ; c) valeurs moyennes de l'hystérésis, de la tension de seuil et de la pente sous le seuil pour les quatre électrodes.

Les électrodes d'or montrent une faible stabilité électrique avec une dégradation du courant de drain initial de 98,8 %. La fonctionnalisation des électrodes source et drain avec les molécules

thiols ODT, PFBT et DABT est accompagnée d'une amélioration de la stabilité avec une dégradation du courant I_D de 97%, 93,4% et 56,3% respectivement. En outre, comme rapporté dans la littérature [108, 124], l'augmentation la stabilité électrique peut être corrélée avec une réduction de ΔR_c. En effet ΔR_c est dépendant de la nature du contact et diminue de l'électrode d'or à l'électrode Au-DABT. Finalement, il est important de remarquer que la décroissance du courant de grille est équivalente pour l'ensemble des dispositifs. De plus la couche de C_{60} dans le canal et son interface avec l'isolant est la même quel que soit l'échantillon considéré (cf. mesures d'angles de contact et d'AFM). En conséquence, les différences de stabilité électriques pour les transistors modifiés ou non proviennent uniquement de l'interface métal/SCO ou plus généralement de la région des contacts.

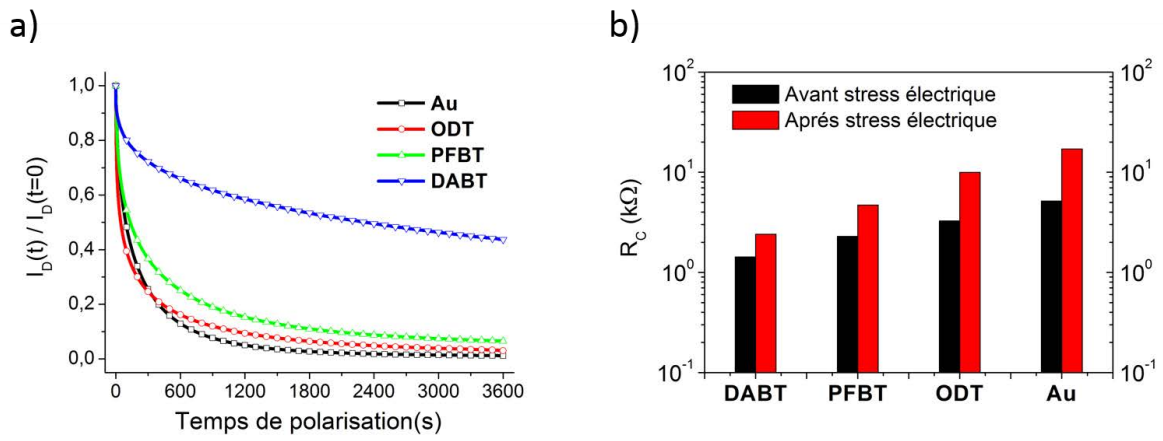


Figure 67 : a) Evolution temporelle normalisée du courant de drain pour des transistors fonctionnalisés avec différentes molécules thiol. La polarisation constante est effectué à V_{DS} = 10V et à V_{GS} = 20V pendant 3600s – dimension des transistors : W/L = 4000µm/5µm ; b) Variation de la résistance de contact avant et après polarisation constante – les résistances de contacts sont extraites à V_{GS} =40V.

De la même manière que pour l'uniformité et les performances des OTFTs, l'amélioration de la stabilité est liée à une augmentation de l'organisation du film de C_{60} au niveau des électrodes drain et source. La fonctionnalisation augmente la taille des grains de C_{60} et diminue donc la densité de pièges associée aux joints de grains. Le piégeage de charges ou la création dynamique de défauts pourrait donc être réduit à proximité des contacts. Cela est cohérent avec l'évolution de ΔR_C entre les quatre électrodes. L'augmentation de R_C pendant le stress électrique est reliée à un piégeage ou à une accumulation de charges à l'interface métal/SCO, empêchant plus d'électron d'être injectés aux électrodes [122]. En conséquence, une plus grande variation de R_C pour les électrodes d'or suggère un piégeage de charge plus important dans la région des contacts. L'influence de la taille des grains de C_{60} sur la stabilité électrique a déjà été rapportée dans la littérature mais pour une configuration grille basse/contacts hauts [119,193]. Ils ont trouvé

qu'augmenter la taille des grains réduit les instabilités, due à un piégeage de charges moins important dans les joints de grains.

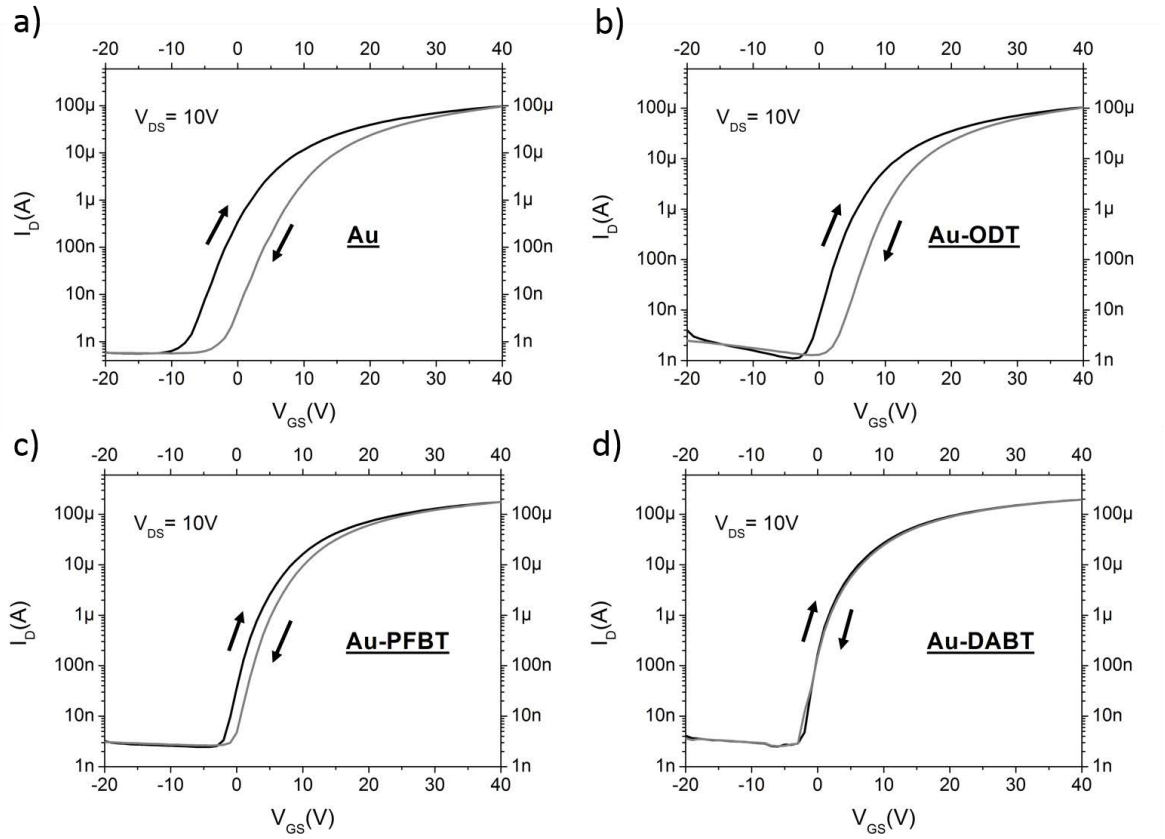


Figure 68 : Courbes de transfert avec hystérésis mesurées en régime linéaire pour des transistors contenant des électrodes drain /source non fonctionnalisé a) ; et modifié avec le thiol : b) ODT ; c) PFBT ; d) DABT – transistors de dimensions W/L = 4000 µm/10 µm.

Les mesures d'hystérésis présentées en Figure 68 pour les différents transistors corroborent les mesures de polarisation constante. Le décalage de la tension de seuil observé pendant la mesure est souvent attribué à des effets de polarisation, de piégeage de charges et de migration d'ions à l'interface SCO/isolant ou dans l'isolant. Dans notre cas, il apparait que l'interface SCO/électrodes ou plus généralement la région des contacts est la raison principale des changements d'hystérésis observés entre les échantillons. L'évolution de ΔV_{HYST} et de SS présentées dans le Tableau 9 indiquent une densité de défauts diminuant de l'électrode d'or à l'électrode Au-DABT, ce qui est cohérent avec les morphologies de la couche de C_{60} observées au niveau des électrodes drain/source.

e) Bilan

Les performances électriques, l'uniformité et la stabilité électrique des transistors à bases de C_{60} ont été étudiées pour différentes fonctionnalisations des électrodes drain et source. Les

transistors contenant des électrodes source/drain Au-DABT montrent des mobilités allant jusqu'à 1,5 cm^2/ V.s pour une température maximum de procédé de 115 °C. Plus important encore, la modification des électrodes améliore l'ensemble des performances mais aussi l'uniformité des paramètres électriques et la stabilité électrique des dispositifs. Nous avons attribué ces améliorations à l'évolution morphologique du semi-conducteur au niveau des contacts, induit par la modification de l'énergie de surface des électrodes. Pour l'or, une forte désorganisation dans la région de contact semble dicter le fonctionnement du transistor en limitant l'injection et le transport de charges. En revanche, une taille de grains plus importante pour les électrodes modifiées réduirait la résistance d'accès et les instabilités électriques au voisinage des contacts. Dans notre étude, le DABT semble être le dérivé thiol le plus prometteur pour la réalisation de circuit complexe, dans la mesure où il améliore considérablement l'uniformité et la stabilité électrique des transistors. Cette molécule thiol a donc été utilisée pour étudier le pilotage d'une LED rouge au moyen d'un transistor.

f) Application : pilotage d'une LED rouge avec un transistor

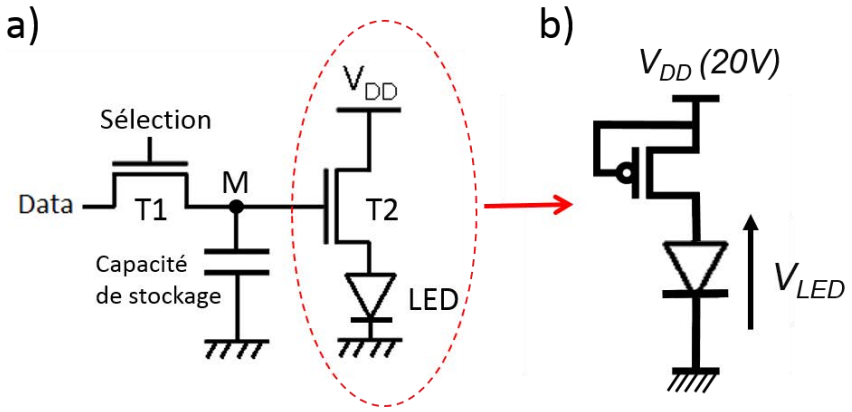


Figure 69 : a) Architecture classique d'un pixel pour une matrice active de type LED ; b) Montage électrique utilisé pour simuler le pilotage de la LED par le transistor T2 - dimensions du transistor W/L = 4000 µm/5 µm.

Dans la partie application II) A) 5, nous avons étudié le stockage du signal data ainsi que l'uniformité de la mobilité à effet de champ des transistors pour un circuit d'adressage. Ici, nous allons évaluer la vitesse de commutation du transistor alimentant la LED (T2, Figure 69, a). Pour simuler la sollicitation de ce transistor, T2 est monté en diode et couplé à une LED rouge en série (Figure 69, b). Cela correspond au cas où $V_{DD} = V_{Data} = 20V$.

Le transistor est soumis à un signal carré V_{DD} à différentes fréquences pour reproduire le fonctionnement d'un pixel. Quatre fréquences de signal ont été testées : 10 Hz, 100 Hz, 1 kHz

et 10 kHz. L'évolution de la tension aux bornes de la LED, représentée en Figure 70, va nous indiquer si le transistor est capable de la piloter pour la fréquence considérée. Lorsque V_{DD} passe de 0 à 40V, le transistor commute de l'état OFF à ON et la LED est alimentée en courant. Au contraire, lorsque V_{DD} passe de 40 à 0V, le transistor commute de l'état ON à OFF et la LED s'éteint. La LED possède une tension nominale de fonctionnement de 1,5V et s'allume pour une tension de seuil V_{TH} = 1V. Cela veut dire que pour un créneau, les temps de montée et de descente de la tension V_{LED} doivent être suffisamment faibles pour que V_{LED} soit supérieur ou inférieur à 1V avant le changement d'état de V_{DD}.

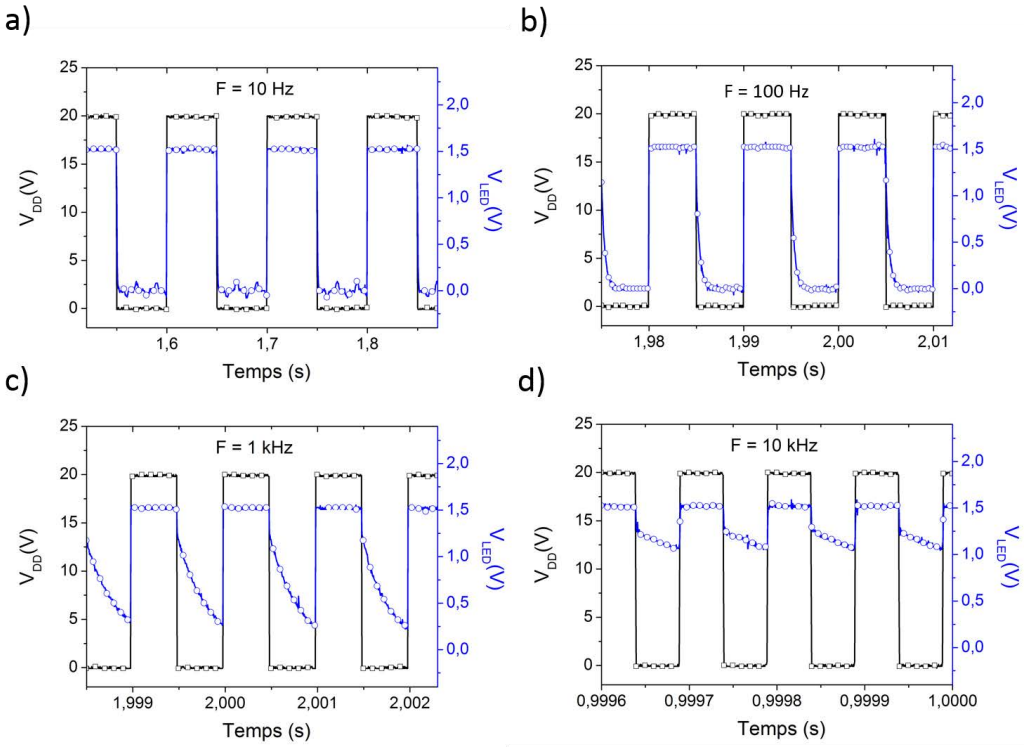


Figure 70 : Evolution de la tension aux bornes de la LED pour un signal d'alimentation V_{DD} d'une amplitude de 20V et d'une fréquence de : a) 10 Hz ; b) 100 Hz ; c) 1 kHz ; d) 10 kHz – dimensions du transistor W/L = 4000µm/5µm

Ainsi le transistor est capable de piloter la LED jusqu'à 1 kHz. Pour 10 kHz, un temps de descente trop important dû à une commutation de T2 trop lente conduit à une tension minimale V_{LED} supérieure à 1V (LED allumée). Pour l'ensemble des fréquences, le temps de descente est supérieur au temps de montée. Cela est cohérent avec le fait que la résistance du transistor augmente lorsqu'il commute de l'état OFF à ON (configuration diode). En effet les temps de montée/descente peuvent être assimilés à des temps de charge/décharge $\tau = RC$. Une augmentation de R lorsque V_{DD} diminue mène donc à un τ plus important.

2. Fonctionnalisation des électrodes d'argent

Dans cette étude, l'or et l'argent ont été utilisés pour réaliser les électrodes source et drain. La molécule thiols DABT a été employée pour la fonctionnalisation des contacts. Nous avons vu dans la partie précédente que la résistance de contact est gouvernée par la morphologie du SCO au niveau des contacts et non pas par le travail de sortie de l'électrode. Utiliser une même molécule thiol sur deux métaux possédant des travaux de sortie différents va nous permettre de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse. Comme précédemment, l'influence de la nature des électrodes sur la morphologie du semi-conducteur a été étudiée par des mesures d'AFM. Des mesures électriques nous ont ensuite permis de corréler la morphologie aux performances et à la stabilité électrique des transistors. Enfin, l'électrode Ag-DABT a été choisie pour la réalisation d'oscillateur en anneau nMOS à cinq étages.

Les transistors ont été fabriqués à l'aide du jeu de masque n°2 (W/L = 1000 µm/10 µm) sur des substrats PEN flexibles d'une épaisseur de 25 µm. Pour comparer les deux types de métaux, des échantillons en d'or ont été fabriqués à nouveau. En effet, il est difficile de reproduire un dépôt de C_{60} avec les équipements à disposition.

a) Morphologie de la couche de C_{60}

La Figure 71 montre les images AFM 2D, 3D et les profils 1D extrait pour une couche de C_{60} déposée sur une électrode Au (a), Ag (b), et Au-DABT (c). La morphologie du film de C_{60} sur l'argent fonctionnalisé n'est pas montrée car elle est similaire à celle de l'or modifié.

Comme vu précédemment, la morphologie est dépendante de la nature de l'électrode. La surface d'or conduit à un film semi-conducteur rugueux et fortement désorganisé (Figure 71, a). L'analyse PSDF de l'image 2D indique effectivement une taille de grains de 9 nm et une rugosité RMS égale à 0,18 nm. Substituer l'argent à l'or induit une augmentation de la taille des cristallites (τ = 20 nm) et une diminution de la rugosité (σ = 0,1 nm). Enfin, la fonctionnalisation engendre une amélioration de la morphologie pour les deux électrodes avec une taille de grains de 32 nm et une rugosité RMS de 0,07 nm. Les profils 1D extraits selon la ligne en pointillée noir font apparaitre des agrégats de matière situés entre deux flèches rouges. Cette organisation du film à plus grande échelle semble suivre la même évolution que la taille des grains. En effet, la taille moyenne de agrégats sont respectivement de 0,22 ; 0,60 et 0,75 µm pour l'or, l'argent et les électrodes fonctionnalisées.

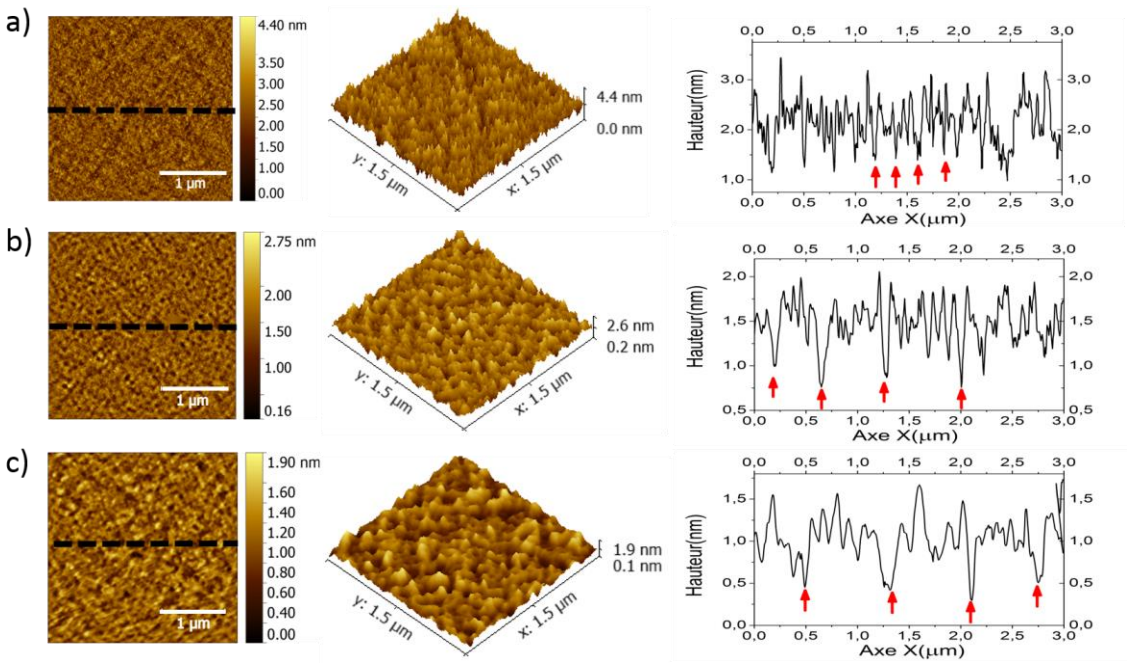


*Figure 71 : Images AFM 2D (3*3 µm), images AFM 3D agrandies (1.5*1.5 µm) et profils 1D correspondants pour une couche de C_{60} déposé sur une surface de : a) Au ; b) Ag ; c) Au-DABT – les lignes en pointillé noir sur les images AFM 2D représentent l'axe d'extraction des profils 1D.*

b) Performances et stabilité électrique des transistors

La Figure 72 montre des caractéristiques de transfert représentatives des transistors selon la nature de l'électrode. Les courbes de transfert ont aussi été tracées en échelle linéaire (bleue) afin de mieux apprécier l'évolution de la tension de seuil. Les paramètres électriques extraits en régime linéaire (V_{DS} = 10V) suivant de type d'électrode sont résumés dans le Tableau 10. De même que pour la partie précédente, la nature de l'électrode influence la mobilité à effet de champ, la pente sous le seuil, la tension de seuil et l'hystérésis. La fonctionnalisation induit une amélioration des performances pour les deux métaux Ag et Au.

Électrode	V_{TH} (V)	V_{ON} (V)	ΔV_{HYST} (V)	SS (V/dec)	I_{on}/I_{off} -	Rc [a)] (kOhm)	μ_{lin} (cm^2/V.s)	$W_{Électrode}$ (eV)
Au	9,1	-5	4,2	3,5	$3{,}0.10^4$	16,5	0,13	4,9 [186]
Au-DABT	6,1	-3	0,7	1,7	$1{,}1.10^4$	6,1	0,33	4,4 [175]
Ag	5,7	-5	2,1	3,0	$4{,}0.10^3$	11,2	0,18	4,4 [194]
Ag-DABT	2,6	-6	0,85	1,6	$1{,}0.10^4$	5,9	0,32	4,0 [186]

Tableau 10 : Paramètres électriques moyens (10 transistors) en régime linéaire (V_{DS} = 10V) pour des transistors contenant différentes électrodes : Au, Au-DABT, Ag et Ag-DABT – a) Résistances de contacts obtenues à V_{GS} = 40V par VTM – Transistors de dimension W/L = 1000 µm /10 µm.

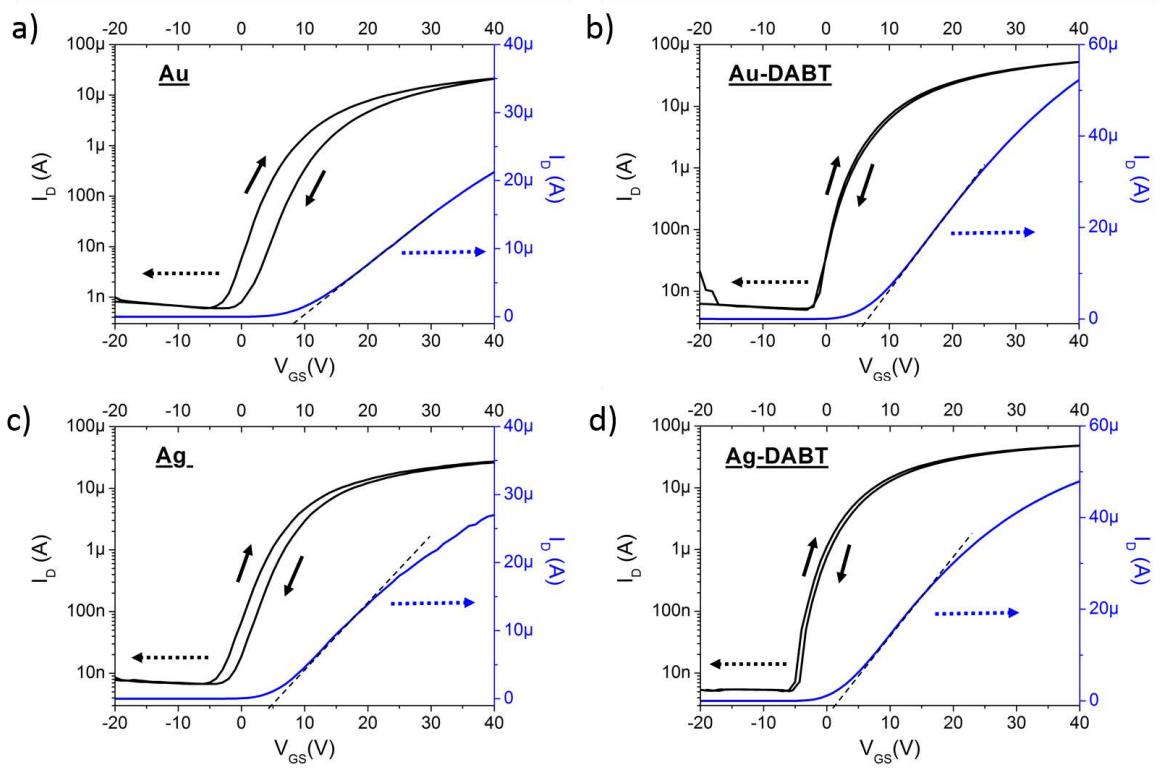


Figure 72 : Caractéristiques de transfert avec hystérésis mesurées en régime linéaire (V_{DS} = 10V) pour des transistors contenant des électrodes drain /source : a) Au ; b) Au-DABT ; c) Ag ; d) Ag-DABT– transistors de dimensions W/L = 1000 µm/10 µm.

L'amélioration de la mobilité à effet de champ est associée à une diminution de R_C et provient donc d'une injection de charges plus efficace aux électrodes. Comme pour l'étude précédente, la réduction de R_C est corrélée à une augmentation de la taille des grains et des agrégats de C_{60}. En particulier, les électrodes Au-DABT et Ag-DABT montrent une résistance de contact équivalente malgré des travaux de sortie différents (Tableau 10). En conséquence, l'efficacité de l'injection aux électrodes est indépendante du travail de sortie du métal et l'alignement des niveaux énergétiques à l'interface M/SCO ne suit pas la règle de Schottky. Ce résultat peut être aisément interprété dans le cadre du modèle du Bardeen introduit dans le chapitre 1, partie I), C), 1, b). Lorsque la densité des états pièges est suffisamment importante (faible taille des grains de C_{60} dans notre cas), l'alignement des niveaux d'énergie à l'interface métal/SCO ne dépend plus des travaux de sortie du métal et du semi-conducteur, mais d'un niveau de neutralité de charge E_o complétement dépendant de la surface du semi-conducteur. La barrière d'énergie devient indépendante du travail de sortie du métal et est conditionnée par la population initiale des états d'interface (reliée à E_o). Ainsi l'efficacité de l'injection serait principalement dominée par le transport de charges au niveau des électrodes et donc essentiellement conditionnée par la morphologie du SCO. Cette explication est cohérente avec les modèles d'injection de Scott/Malliaras et d'Arkhipov développés dans le chapitre 1, pour lesquels le courant injecté à

l'interface métal/SCO dépend de la mobilité des porteurs de charges à proximité des électrodes. Enfin, la diminution de SS et ΔV_{HYST} indique une réduction de la quantité de pièges ce qui est en accord avec l'évolution de la morphologie du SCO pour les quatre électrodes. Pour résumer, l'amélioration des paramètres μ_{FElin}, SS et ΔV_{HYST} peut être directement reliée à la morphologie du SCO au niveau des contacts.

Pour la tension de seuil, la situation est différente. Nous avons vu dans la section précédente que la réduction de la tension de seuil ne dépendait pas de $W_{Électrode}$ et pouvait être associée à une amélioration de la morphologie du SCO au niveau des contacts. Au contraire, la tension de seuil V_{TH} semble, ici, être plus influencée par la nature du métal. Plus particulièrement, V_{TH} décroit lorsque $W_{Électrode}$ diminue. Ce comportement a déjà été rapporté dans la littérature [95] et a été attribué à une réduction de la barrière d'énergie d'injection à l'interface M/SCO. Cette explication est toutefois en contradiction avec le fait que R_C soit indépendante du travail de sortie de l'électrode. L'origine de l'évolution de la tension de seuil reste donc inexpliquée.

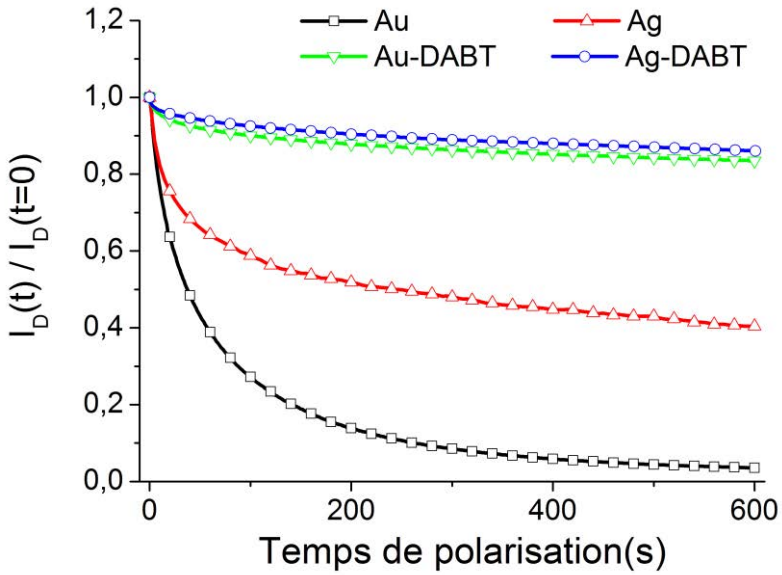


Figure 73 : Décroissance temporelle du courant de drain pour des transistors contenant des électrode d'or ou d'argent nu et fonctionnalisées avec la molécule thiol DABT - la polarisation constante est effectuée à V_{DS} = 10V et à V_{GS} = 20V pendant 600s – dimension des transistors : W/L = 1000µm/10µm

La stabilité électrique des transistors a été estimée par des mesures de polarisation constante effectuée à V_{DS} =10V et V_{GS}= 20V pendant 10 minutes. La Figure 73 présente l'évolution de courant de drain normalisé sous polarisation V_{DS}= 10V et V_{GS} = 20V pendant 10 minutes et le Tableau 10 regroupe les valeurs d'hystérésis. La dégradation du courant I_D initial pour les électrodes Au, Ag, Au-DABT et Ag-DABT sont respectivement de 93, 60, 26 et 24%.

L'amélioration de la stabilité électrique est corrélée avec augmentation de la taille de grains et des agrégats de C_{60} au niveau des électrodes source et drain. En particulier, les électrodes Ag-DABT et Au-DABT montrent une morphologie et une stabilité électrique équivalente, démontrant ainsi que la différence de stabilité entre dispositifs provient uniquement de la morphologie du SCO aux électrodes. Une réduction de la densité de défauts aux électrodes diminue probablement le phénomène de piégeage de charges à proximité des contacts et conduit à une meilleure stabilité électrique.

c) Bilan

Ce travail nous a permis de comparer l'or et l'argent mais aussi d'étudier l'effet de la fonctionnalisation selon la nature du métal. Nous avons confirmé le fait que pour nos transistors, l'injection de charges aux électrodes est principalement dictée par la morphologie du SCO au niveau des électrodes. En outre, nous avons vu que la stabilité électrique des transistors est fortement impactée par la nature du contact. Les changements de stabilité peuvent être attribués à une évolution de morphologie du semi-conducteur pendant l'évaporation due à des électrodes possédant des énergies de surface différentes. Cet exemple, illustre une fois de plus, l'influence des contacts sur les performances mais aussi sur la stabilité électrique des transistors. Les électrodes Ag-DABT et Au-DABT présentent les meilleures performances et stabilités électriques. Cependant, l'utilisation de l'argent permet d'obtenir une tension de seuil plus proche de 0 V et semble donc plus adaptée pour la réalisation de circuits complexes.

d) Application : Oscillateur en anneaux nMOS à cinq étages

L'électrode Ag-DABT a été utilisée pour la réalisation d'un oscillateur en anneau sur substrats PEN flexibles (0,25 µm). La structure des transistors composant l'oscillateur est la suivante : PEN/Al/SU8/Ag-DABT/C_{60}.

La réalisation d'oscillateur est d'une importance cruciale pour le développement de circuits électroniques. D'une part, parce que les oscillateurs sont présents dans tous les systèmes électroniques numériques modernes tels que les processeurs d'ordinateur, qui nécessite une référence temporelle pour synchroniser les opérations (horloge = oscillateur). Et d'autre part parce que la fréquence d'oscillation fournit une estimation fiable de la vitesse de propagation du signal par porte logique mais aussi une indication de la mobilité à effet de champ réelle du transistor. La fréquence reflète la vitesse intrinsèque de chaque porte. La Figure 74 montre le schéma de l'oscillateur NMOS à cinq étages fabriqué sur substrat flexible PEN. L'oscillateur est composé de cinq inverseurs NMOS à charge active saturée (porte logique NON). Les

inverseurs sont eux même constitués d'un transistor de charge (T_{charge}) de dimensions W/L = 200 µm/5 µm et d'un transistor de commande ($T_{commande}$) de dimension W/L = 1000 µm/10 µm. La sortie de chaque inverseur est utilisée comme entrée pour l'inverseur suivant. La dernière sortie est quant à elle connectée à l'entrée du premier inverseur induisant ainsi une oscillation du signal de sortie entre un niveau haut et bas de tension. Le fonctionnement d'un oscillateur est relativement simple et repose sur l'opération logique des inverseurs. Imaginons un niveau de tension haut V_{in} à l'entrée de l'oscillateur. Le signal initial va être inversé et amplifié par chaque étage de l'oscillateur. Ainsi, pour un nombre impair de portes, il est logique d'observer un niveau bas de tension à la sortie de l'oscillateur (V_{out} inverse de V_{in}). En raison de : 1) la connexion sortie-entrée et de 2) du temps de propagation du signal pour chaque étage, V_{out} va alternativement osciller entre niveau haut et bas après chaque cycle. Une période d'oscillation va donc correspondre à un double passage du signal à travers l'oscillateur. Il est possible d'en déduire la relation qui existe entre la fréquence d'oscillation f, le nombre d'inverseurs (étages) n et le temps de propagation par inverseur τ.

$$f \sim \frac{1}{2n\tau} \quad (40)$$

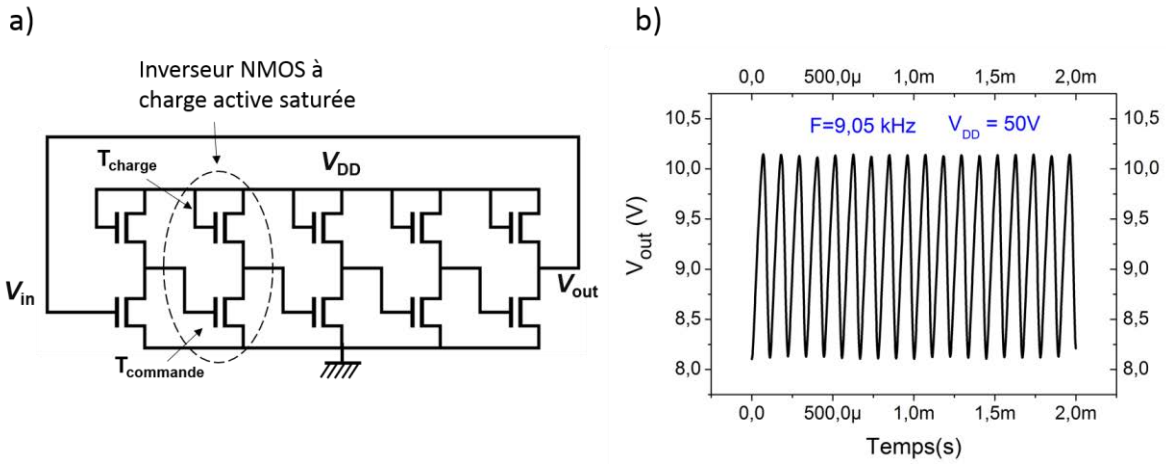


Figure 74 : a) Diagramme schématique de l'oscillateur annulaire NMOS à cinq étages – V_{in}, V_{out} et V_{DD} correspondent respectivement à la tension d'entrée, de sortie et d'alimentation – l'oscillateur est composé de cinq inverseurs NMOS à charge active saturée possédant eux même un transistor de charge (T_{charge}) et de commande($T_{commande}$). b) Tension de sortie de l'oscillateur en fonction du temps pour V_{DD} =50V - fréquence d'oscillation de 9,05 kHz.

La Figure 74 b) présente la tension de sortie en fonction du temps pour une tension d'alimentation V_{DD} de 50V. Deux paramètres peuvent être extraits de ce graphe : la fréquence d'oscillation et l'amplitude des oscillations. Ainsi, l'oscillateur opère à une fréquence de 9 kHz ce qui correspond à un temps de propagation par inverseur de 11 µs. La Figure 75 a) suggère une augmentation de la fréquence avec V_{DD}. Ce comportement est cohérent avec la dépendance

de la fréquence de transition idéale d'un transistor avec V_{DS}, $f_c = \mu V_{DS}/2\pi L^2$, si le transistor opère en régime linéaire. En outre, le temps de propagation par étage (ou la fréquence) va dépendre de nombreux facteurs tel que la résistance relative des transistors de charge et de commande [195]. La valeur maximum de fréquence (10 kHz) est inférieure à celles rapportées récemment dans la littérature [195]. Pour améliorer cette valeur, il faudrait utiliser un semi-conducteur présentant de meilleures mobilités ou diminuer la longueur de canal des transistors par exemple.

Idéalement les niveaux bas et haut de la tension V_{out} observés sur la Figure 74 b) doivent correspondre à 0V et V_{DD}. L'écart observé pour l'état haut provient sûrement d'une résistance du transistor de charge trop élevée qui induit des pertes de tension. Il existe deux solutions pour améliorer l'amplitude : 1) jouer sur les dimensions des transistors de charge et de commande pour améliorer la commutation des inverseurs et 2) augmenter le nombre d'inverseurs, ce qui va avoir pour effet d'induire un gain additionnel par étage supplémentaire mais aussi de réduire la fréquence d'oscillation.

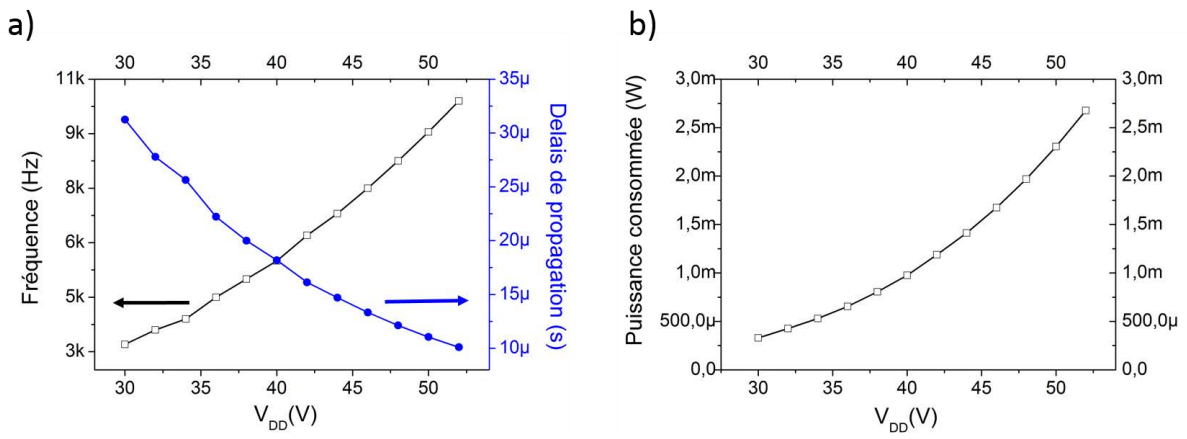


Figure 75 : a) Fréquence d'oscillation (noir) et temps de propagation par inverseur (bleue) en fonction de la tension d'alimentation V_{DD} ; b) Puissance consommée par l'oscillateur en fonction de la tension d'alimentation V_{DD}.

La Figure 75 b) présente la puissance consommée en dynamique de l'oscillateur. L'oscillateur consomme entre 0,5 et 3 mW. Les valeurs de puissance sont rarement données dans la littérature et il est donc difficile de nous situer par rapport aux autres publications. Pour diminuer la consommation, la charge active (T_{charge}) pourrait être remplacée par un transistor de type p afin d'obtenir un circuit CMOS.

Nous avons donc présenté la réalisation d'un oscillateur organique sur substrat flexible opérant à une fréquence de 10 kHz pour une tension d'alimentation de 52V. Cet exemple démontre le potentiel des transistors développés à être intégrés dans des circuits plus complexes.

C) Semi-conducteur et isolant : effet de l'épaisseur

Suite aux améliorations effectuées au niveau de l'interface SCO/électrodes, nous nous sommes intéressés à l'effet de l'épaisseur du semi-conducteur et de l'isolant sur les performances et la stabilité électrique des transistors. Nous avons travaillé avec les électrodes d'or en raison d'un procédé de fabrication plus aisé à mettre en œuvre. En outre, la molécule thiol DABT a été choisie pour réaliser ces deux études car elle conduit aux meilleures caractéristiques électriques. Ainsi, la structure du transistor est la suivante : Al/SU8 (y nm)/Au-DABT/C_{60} (x nm).

1. *Semi-conducteur organique*

Pour cette étude, les transistors ont été fabriqués avec le jeu de masque n°2 (W/L = 1000 µm/10 µm). La structure des transistors est la suivante : Al/SU8 (450 nm)/Au-DABT/C_{60} (x nm). La couche de C_{60} a été déposée avec un vide de $1{,}0.10^{-5}$ mbar et une vitesse de dépôt plus élevée que précédemment (0,08 Å/s) afin d'obtenir une évaporation contrôlable et reproductible. Quatre épaisseurs de SCO ont été testées : 6, 13, 25 et 50 nm. Dans le cas du fullerène C_{60}, l'augmentation du taux d'évaporation mène à une taille de grain moins importante et donc à une densité de pièges supérieure [29]. On peut donc s'attendre à obtenir des performances plus faibles que dans la partie précédente.

Epaisseur C_{60} (nm)	V_{TH} (V)	V_{ON} (V)	ΔV_{HYST} (V)	SS (V/dec)	I_{off} (pA)	I_{on} (µA)	Rc [a)] (kΩ)	μ_{lin} (cm^2/V.s)
6	11,2	-2	2,2	1	4	14	11,3	0,116
13	9,9	-3	6	1,3	10	24	9,6	0,192
25	8	-5	8	1,8	20	24	9,3	0,197
50	3,9	-9	10,7	3	45	25	9,4	0,195

Tableau 11 : paramètres électriques moyens (8 transistors) extraits en régime linéaire (V_{DS} = 10V) pour des transistors possédant différentes épaisseurs de semi-conducteur – dimensions des transistors W/L = 1000µm/10µm – a) résistances de extraites à V_{GS} = 40V par VTM.

La Figure 76 présente les courbes de transfert à V_{DS} = 10V pour les différentes épaisseurs de C_{60}. Les performances moyennes en régime linéaire sont résumées dans le Tableau 11. L'augmentation de l'épaisseur induit une amélioration puis une saturation de la mobilité à effet de champ. En outre, la tension de seuil et la tension de démarrage diminuent lorsque l'épaisseur augmente. Néanmoins, on observe une dégradation de la pente sous le seuil et de l'hystérésis.

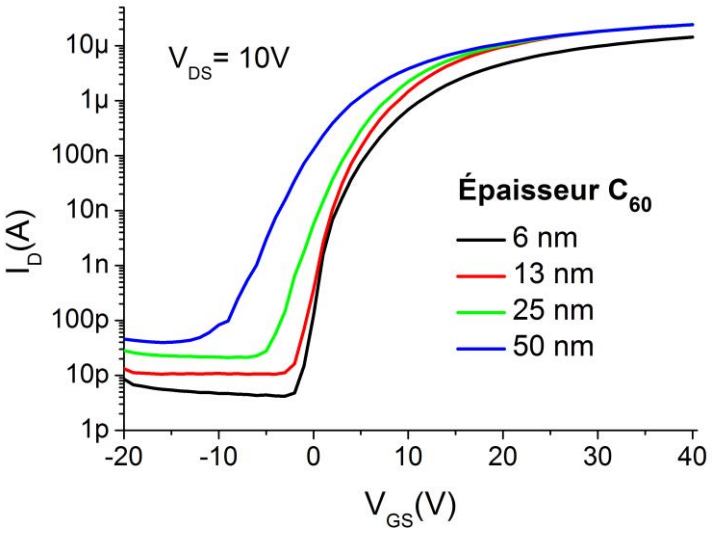


Figure 76 : Caractéristiques de transfert en régime linéaire à V_{DS}= 10V pour les différentes épaisseurs de semi-conducteur - dimension des transistors : W/L = 1000µm/10µm

Intéressons-nous tout d'abord à la dégradation de la pente sous le seuil. Ce paramètre est lié à la présence de défauts et traduit un accroissement de la densité de pièges à mesure que l'épaisseur du SCO augmente (C_i constant). Cette tendance est cohérente avec les études menées sur pentacène, qui présente une diminution de la taille des grains avec une augmentation de l'épaisseur [172,196]. On peut donc raisonnablement supposer qu'augmenter l'épaisseur favorise une densité de pièges supérieure due à une désorganisation progressive de la couche de C_{60}. Cette hypothèse est cohérente avec la stabilité électrique des transistors.

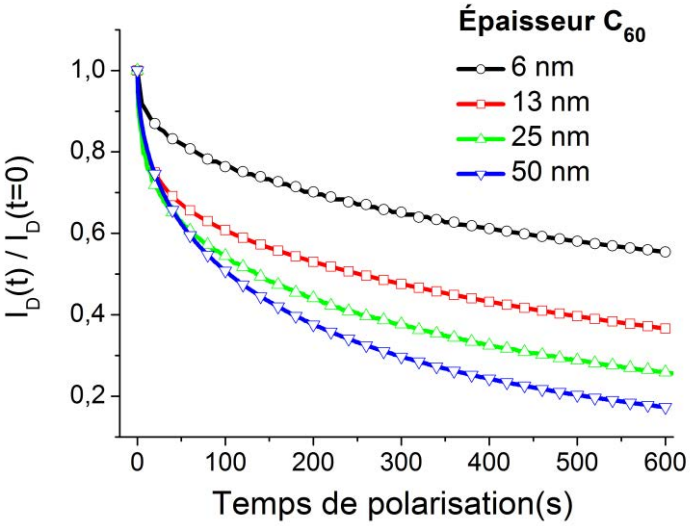


Figure 77 : Décroissance temporelle du courant de drain pour différentes épaisseurs de semi-conducteur - la polarisation constante est effectuée à V_{DS} = 10V et à V_{GS} = 20V pendant 600s – dimension des transistors : W/L = 1000µm/10µm.

La stabilité a été évaluée par des mesures de polarisation constante et d'hystérésis. La Figure 77 présente l'évolution de courant de drain normalisé sous polarisation $V_{DS} = 10V$ et $V_{GS} = V_{TH} +10V$ pendant 10 minutes et le Tableau 11 regroupe les valeurs d'hystérésis. Les dégradations du courant I_D initial pour 6, 13, 25 et 50 nm d'épaisseur sont respectivement de 45, 63, 76 et 84%. Ainsi, un phénomène d'hystérésis et de dégradation de I_D supérieurs pour les plus fortes épaisseurs indiquent un piégeage de charge plus important au niveau des défauts électroniques. Les interfaces SCO/isolant et SCO/métal sont à priori équivalentes, en conséquence la réduction de la stabilité électrique est probablement due à une dégradation de la qualité du semi-conducteur lorsque l'épaisseur augmente.

En ce qui concerne la mobilité et la tension de seuil, la dépendance de ces paramètres vis-à-vis de l'épaisseur du SCO a fait l'objet de nombreuses études [25, 28, 187, 188, 199]. La Figure 78 présente l'évolution de ces deux paramètres en fonction de l'épaisseur du SCO. Les tendances observées sont similaires à celles rapportées dans la littérature.

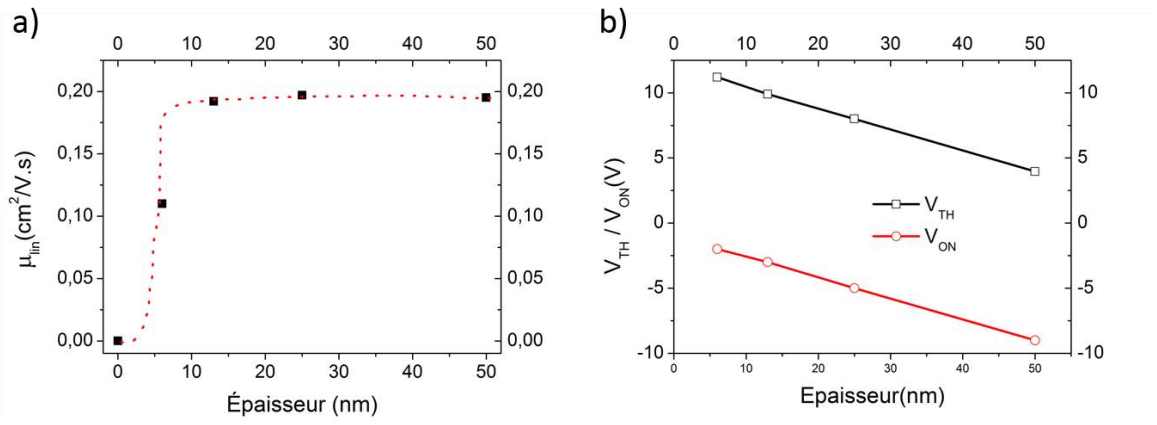


Figure 78 : a) Evolution de la mobilité linéaire en fonction de l'épaisseur du semi-conducteur – la ligne en pointillé rouge représente l'évolution hypothétique de la mobilité pour un plus grande nombre de mesure ; b) tension de seuil et de démarrage en fonction de l'épaisseur du semi-conducteur organique.

Les phénomènes d'augmentation et de saturation de la mobilité sont dus au fait que la majorité des porteurs de charges est accumulée et transportée dans les première couches moléculaires à l'interface SCO/diélectrique. La valeur critique d'épaisseur d_{sat} pour laquelle la mobilité sature correspond en fait à l'extension spatiale de la couche d'accumulation (canal conducteur). Selon la nature du SCO et le mode de croissance de celui-ci, la mobilité sature pour un nombre de couche moléculaires généralement compris entre 1 et 7, correspondant à des valeurs d'épaisseurs comprises entre 3 et 9 nm. Dans notre cas, il semble que d_{sat} se situe entre 6 et 13 nm. Pour expliquer l'évolution de la mobilité, on peut regarder la courbe en pointillée rouge sur la Figure 78 a), qui représente l'évolution extrapolée de la mobilité en fonction de l'épaisseur

(hypothétique). L'augmentation soudaine de la mobilité pour les premières couches moléculaires correspondrait à la coalescence des premiers grains déposés, formant un chemin conducteur entre les électrodes source et drain. La mobilité sature ensuite pour $d = d_{sat}$. L'augmentation supplémentaire de l'épaisseur n'influence pas la mobilité car les couches moléculaires additionnelles ne participent pas au transport de charges. Au contraire, pour une épaisseur de couche inferieure à d_{sat} (6 nm par exemple), le nombre de charges que peut transporter la couche SCO est moins important, conduisant à une valeur de courant et de mobilité plus faible. La diminution de mobilité pour une couche de SCO de 6 nm est aussi corrélée à une résistance de contact plus élevée. En effet il a été rapporté qu'un trop faible ratio (épaisseur SCO)/(épaisseur électrode) conduit à une augmentation de la résistance de contact due à une rupture de film au niveau du bord des électrodes [200]. Cependant la différence de R_C ne peut sûrement pas justifier l'écart de mobilité observé. Ainsi, l'augmentation de la mobilité vient probablement de la combinaison d'une injection et d'un transport de charge plus efficace.

Concernant la tension de seuil, il semble que sa diminution soit reliée à une réduction de la tension de démarrage. En effet, V_{TH} et V_{on} présente une décroissance linéaire en fonction de l'épaisseur du SCO (Figure 78, b). Cette relation linéaire peut être sûrement attribuée à la contribution des porteurs libres intrinsèques à la tension de seuil (qn_0d_s/C_i):

$$V_{TH} = V_{FB} - \frac{qn_o d_s}{C_i} \quad (41)$$

Avec n_o la densité intrinsèques libre d'électron, d_s l'épaisseur du SCO et V_{FB} le potentiel de bande plate. La pente nous permet d'estimer la densité de porteurs intrinsèques de la couche de C_{60} (n_o) à $5{,}41.10^{16}$ /cm^3. Tout au long de cette thèse, nous avons assimilé V_{ON} à V_{FB} qui dépend du SCO uniquement à travers son travail de sortie (équation (22)). Cependant, il est difficilement concevable que le niveau de Fermi du SCO évolue linéairement avec l'épaisseur, surtout pour les gammes de tensions considérées. En effet, un changement de V_{ON} de 7V lorsque l'épaisseur du SCO passe de 6 à 50 nm impliquerait un changement du travail de sortie de 7 eV, ce qui est clairement impossible. Ainsi, V_{ON} ne peut donc pas être restreinte à V_{FB}. Toutefois, elle représente quand même la tension à partir de laquelle les électrons commencent à s'accumuler dans le canal. Il n'est donc pas illogique de penser qu'un nombre d'électrons libres intrinsèques plus important, dû à l'augmentation de l'épaisseur, autorise une accumulation d'électrons pour des tensions plus faibles.

L'épaisseur de SCO de 13 nm semble être un bon compromis entre performances et stabilité électrique des OTFTs. En effet, cette épaisseur mène à une mobilité maximum tout en limitant

la dégradation de la stabilité électrique. Dans l'idéal il faudrait choisir d_{sat} comme épaisseur du SCO, permettant d'obtenir une désorganisation minimale du SCO pour une mobilité maximale.

Mise à part l'épaisseur, une autre manière d'optimiser la couche semi-conductrice est d'étudier l'impact des températures de dépôts et de recuits du SCO sur les performances des OTFTs. Cependant, nous n'avons pas effectué ce type d'études en raison de l'instabilité thermique des thiols. En effet, il a été rapporté qu'une surface d'or greffée aux thiols DABT montre un clivage des liaison souffre - or (désorption des thiols) pour des températures de recuit supérieures à 100 °C [175].

2. Épaisseur du diélectrique

Pour ce travail, les transistors ont été réalisés à l'aide du jeu de masque n°1. La structure des transistors est la suivante : Al/SU8 (y nm)/Au-DABT/C_{60} (13 nm). L'épaisseur de SU8 est égale à 150, 250, 450 ou 700 nm. Le C_{60} est évaporé avec une vitesse de dépôt de 0.07 Å.s^{-1} avec un vide de 5,0.10^{-6} mbar.

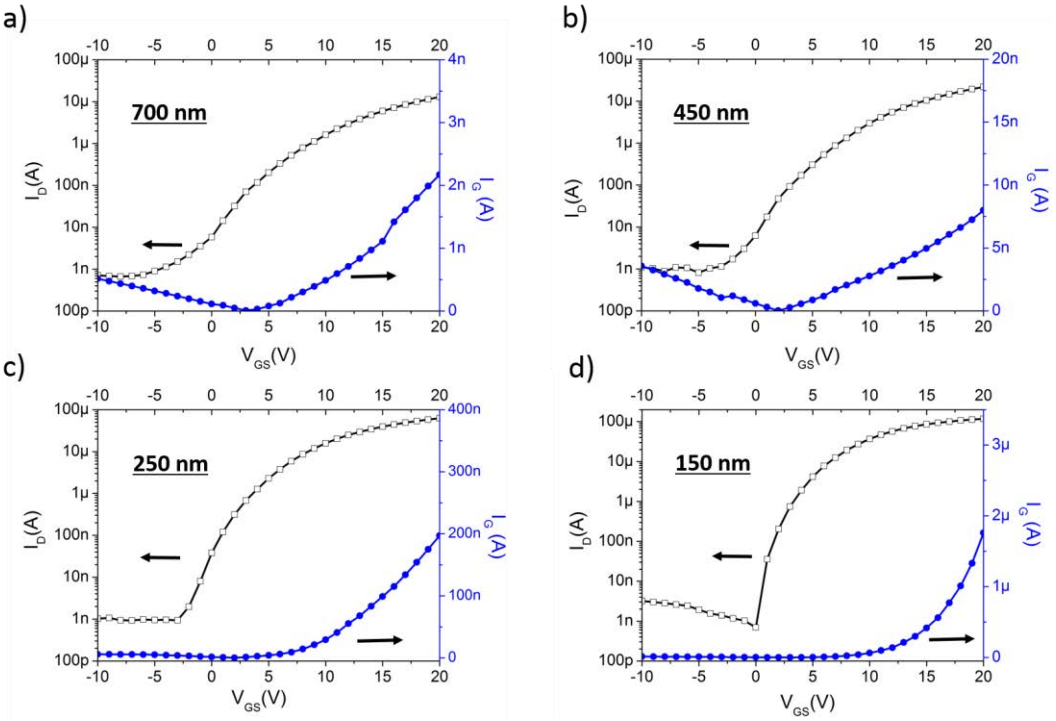


Figure 79 : Courant de drain (gauche) et courant de grille (droite) en fonction de la tension VGS en régime linéaire (VDS = 10V) pour des transistors ayant différentes épaisseurs de SU8 : a) 700 nm ; b) 450 nm ; c) 250 nm ; d) 150 nm – la dimension des transistors W/L est égale à 4000 µm/20µm

La Figure 79 présente les caractéristiques de transfert et les courants de grille associés en régime linéaire pour les quatre dispositifs. Sur ces graphes, il est clair qu'une diminution de l'épaisseur

entraine une augmentation des courants I_D et I_G en régime passant, et une réduction de la pente sous le seuil. L'extraction des paramètres électriques en régime linéaire (Tableau 12) nous indique aussi que la mobilité ne varie pas avec l'épaisseur et que la tension de seuil diminue lorsque l'épaisseur décroit.

Épaisseur SU8 (nm)	V_{TH} (V)	V_{ON} (V)	SS (V/dec)	ΔV_{hyst} (V)	I_{on}/I_{off} -	I_{on}/I_G a) -	μ_{lin} $cm^2/V.s$
150	5,9	0	0,7	0,9	$7,6.10^4$	$6,7.10^1$	0,181
250	7,3	-3	1,45	1,1	$6,4.10^4$	$3,2.10^2$	0,187
450	12,2	-3	2,2	1,2	$1,9.10^4$	$2,7.10^3$	0,188
700	16,5	-7	3	1	$1,4.10^4$	6.10^3	0,184

Tableau 12 : Paramètres électriques moyens (6 transistors) en régime linéaire (V_{DS} =10V) pour des dispositifs possédant différentes épaisseurs de SU8 - a) Rapport du courant de drain sur le courant de grille à V_{DS} =10V et V_{GS}= 20V.

Intéressons-nous dans un premier temps à la réduction de la pente sous le seuil. Ce paramètre est habituellement associé à la densité de pièges dans le transistor. Selon l'équation (41) présentée ci-dessous, SS dépend en effet de la densité de pièges mais aussi de à la capacité surfacique de l'isolant C_i :

$$SS = \frac{kTln(10)}{e}\left(1 + \frac{e^2}{C_i}N_{trap}\right) \qquad (42)$$

Avec $C_i = \varepsilon_0\varepsilon_r/d$ et d l'épaisseur de l'isolant. Ici, le SCO et les interfaces SCO/métal et SCO/isolant sont identiques pour les différentes épaisseurs de SU8. De plus, la densité de pièges calculée à l'aide de l'équation (41) conduit à N_{trap} = $1,2.10^{12}$ /cm^2 pour l'ensemble des dispositifs. En conséquence, la diminution de SS ne reflète pas une variation de la quantité de défauts mais plutôt un changement dans l'intensité de l'effet de champ (α C_i). Une faible épaisseur de SU8 induit une importante capacité surfacique et conduit à une diminution de SS. En outre, on vérifie bien l'existence d'une relation linéaire entre SS et l'épaisseur de SU8 (Figure 80, b). Physiquement, Il est possible d'expliquer ce phénomène de la manière suivante : pour une même variation de tension, un transistor dont la couche de SU8 est moins épaisse voit son champ électrique transversal évoluer de manière plus importante. En effet, si on considère une augmentation de V_{GS} de 1V, le champ électrique vu par le SCO pour des épaisseurs de 150, 250, 400 et 700 nm va respectivement varier d'une valeur ΔE = 6,6 ; 4 ; 2,22 et $1,43.10^4$ V/cm. Le nombre de porteurs induits dans le SCO (α I_D) par unité de tension sera donc plus important pour les faibles épaisseurs, conduisant à une diminution de SS. Cet effet de champ accru pourrait aussi expliquer la réduction de la tension de seuil observée. On remarque effectivement qu'il existe une relation linéaire entre la tension de seuil et l'épaisseur de SU8 (Figure 80, b).

Une évolution plus rapide du champ électrique transversal permettrait au canal conducteur de se former plus rapidement lorsque l'épaisseur de SU8 diminue. Ainsi le transistor serait passant pour de plus faibles tensions V_{GS} et V_{TH} diminuerait.

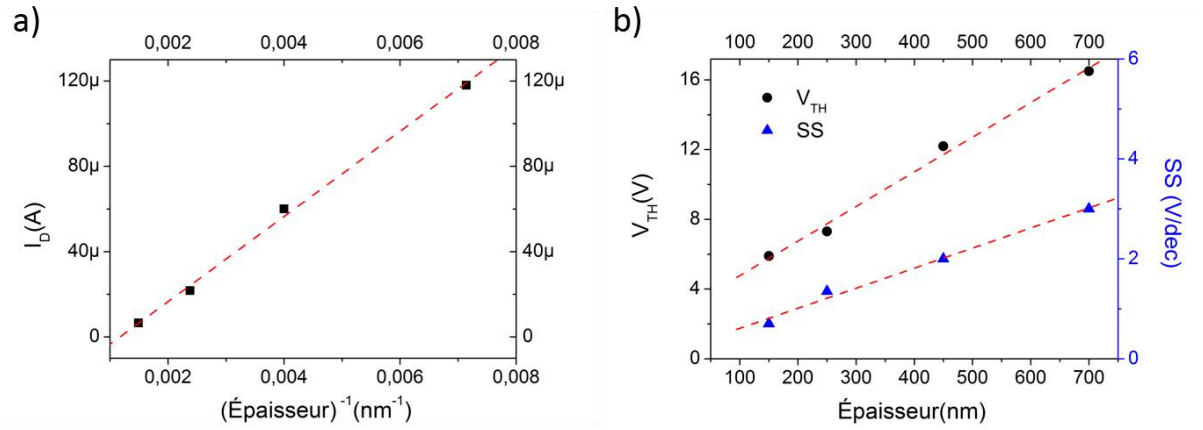


Figure 80 : a) courant de drain à V_{DS} = 10V et V_{GS}=20V en fonction de l'inverse de l'épaisseur de SU8 ; b) évolution de la tension de seuil et de la pente sous le seuil en fonction de l'épaisseur de SU8 – Les valeurs de I_D ont été extraites des courbes présentées en Figure 60.

La Figure 80 a) montre l'évolution du courant de drain en régime passant en fonction de l'inverse de l'épaisseur de l'isolant. Comme prévu par les équations du transistor en régime linéaire (équations (17) et (19)), I_{DON} est inversement proportionnel à l'épaisseur et donc proportionnel à la capacité surfacique de l'isolant. Ainsi, la diminution de l'épaisseur réduit la pente sous le seuil et permet d'obtenir un courant de drain plus important, dû à un effet de champ plus intense à V_{GS} donnée. Changer l'épaisseur constitue donc un bon moyen de diminuer SS et V_{TH} et donc d'améliorer les performances des transistors. Cependant, l'utilisation de couches fines de diélectrique entraine l'augmentation des courants de fuite I_G dans l'isolant (Figure 79). Cela peut être attribué aux champs électriques entre l'électrode de grille et les électrodes drain/source qui voient leur intensité augmenter au fur et à mesure que l'épaisseur diminue. A champ électrique équivalent (E_{GS} = 3,0.10^5 V/cm), les quatre dispositifs montrent une valeur du courant de fuite à peu près similaire (1-2 nA). Une conséquence directe d'un courant de fuite plus important est la dégradation du ratio I_{ON}/I_G (Tableau 12), qui représente la compétition entre les courants de drain et de grille. Il diminue de deux ordres de grandeur lorsque l'épaisseur de l'isolant passe de 700 à 150 nm. On peut alors se demander si l'augmentation du champ électrique et du courant traversant l'isolant peuvent influencer la stabilité électrique des transistors.

La stabilité électrique des dispositifs a été évaluée de deux manières différentes : I) Par polarisation constante à V_{DS} = 10V et à V_{GS} = V_{TH} +5V pendant 10 minutes. Et II) en suivant

l'évolution de la courbe de transfert au cours du temps pour des transistors stockés en boite à gants (Figure 81).

I) L'hystérésis des transistors présentées dans le Tableau 12 ne dépend pas de l'épaisseur de l'isolant. D'autre part, la dégradation du courant de drain après 10 minutes est environ égale à 40% pour l'ensemble des échantillons (non représentées). Ainsi, une augmentation des courants de fuite à travers l'isolant ne semble pas avoir d'impact sur la stabilité des transistors ce qui est surprenant. En effet, un champ électrique et un courant supérieur pour les plus faibles épaisseurs devrait induire un piégeage de charges et une création dynamique de pièges plus importante dans l'isolant. Ainsi, pour nôtre structure transistor, la stabilité électriques à court terme parait être peu influencée par l'isolant.

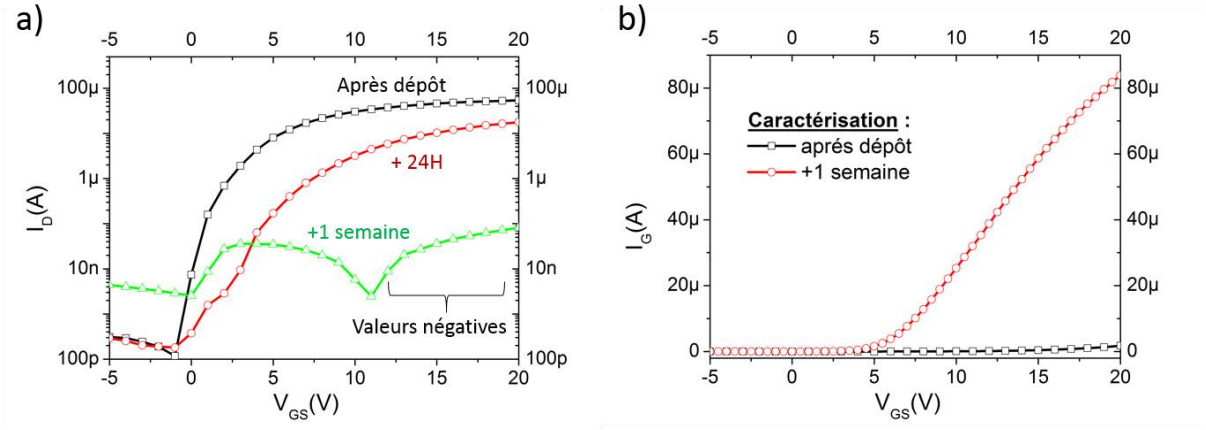


Figure 81 : a) Evolution de la caractéristique de transfert (V_{DS}= 5V) dans le temps pour un transistor de dimension 4000 µm/20µm ayant une épaisseur de SU8 de 150 nm ; b) Courant de fuite dans l'isolant de grille associé juste après le dépôt et une semaine plus tard.

II) En revanche, la stabilité des transistors dans le temps montre des différences significatives surtout pour l'épaisseur de 150 nm. Alors que les épaisseurs d'isolant de 250, 450 et 750 nm montrent des caractéristiques de transfert relativement stables sur 1 semaine, les transistors ayant une couche d'isolant de 150 nm manifestent une importante dégradation. Les caractéristiques de transfert pour 150 nm de SU8 réalisées après dépôt, 24h et une semaine plus tard sont présentées sur la Figure 81 a). Après une semaine le transistor ne présente pratiquement plus aucune modulation. La dégradation de la caractéristique de transfert est associée à une importante augmentation du courant de fuite I_G (Figure 81, b). Cela implique que les propriétés isolantes de la SU8 se sont détériorées. On peut supposer que les champs intenses ($2{,}0.10^6$ V/cm) combinés aux fortes valeurs de courant (2 µA) sont en mesure d'induire une dégradation de la structure de la SU8.

III) Conclusion

Dans ce chapitre, l'étude de transistors organiques à base de C_{60} fabriqués par photolithographie a été présentée (grille basse/contacts bas). L'optimisation des transistors a été effectuée en termes de modification d'interfaces et d'épaisseurs du semi-conducteur et de l'isolant.

Les performances des dispositifs (μ_{FE}, V_{TH}, SS) dépendent de la qualité de l'interface SCO/isolant mais aussi de l'épaisseur du SCO et de l'isolant. Plus important encore, les paramètres électriques semblent être fortement influencés par l'efficacité de l'injection et plus particulièrement par la morphologie du semi-conducteur au niveau des contacts. Nous avons d'autre part montré que la résistance de contact est principalement gouvernée par la morphologie du SCO au niveau de son interface avec le métal. La fonctionnalisation des électrodes source et drain en or au moyen du dérivé thiol DABT conduit aux meilleures caractéristiques électriques avec à une résistance de contact de 1,4 kΩ et une mobilité à effet de champ saturée de l'ordre de 1,5 $cm^2/V.s$. En outre, remplacer l'or par l'argent a permis d'améliorer les performances les transistors en réduisant la tension de seuil.
Dans la littérature, les instabilités électriques sont souvent attribuées au semi-conducteur, à l'isolant, à l'interface OSC/isolant et plus rarement à l'interface OSC/métal (contact haut). Nous avons démontré dans cette étude que l'interface semi-conducteur/électrodes joue un rôle critique sur la stabilité électrique pour une structure grille basse/contacts bas. Ces effets ont été attribués à l'évolution morphologique du SCO au niveau des contacts, induite par les monocouches auto-assemblées.

Aux cours de cette étude, plusieurs circuits élémentaires ont été conçus :

- Un oscillateur en anneau NMOS à cinq étages fonctionnant à une fréquence de 10 kHz pour une tension d'alimentation de 52 V (électrodes S/D Ag-DABT).
- Une matrice de 100 transistors permettant d'évaluer l'uniformité de la mobilité à effet de champ.
- Deux circuits traitant de l'adressage d'une LED par une matrice active. Nous avons démontré la capacité de nos circuits à stocker le signal d'information pendant 5 secondes et à piloter une LED commerciale jusqu'à 1 kHz à l'aide d'un transistor.

Finalement, cette étude nous a permis de tirer quelques enseignements dans l'optique du transfert vers l'impression à jet d'encre :

- Interface SCO/électrodes source et drain : la molécule thiols DABT sera utilisée pour fonctionnaliser les électrodes d'argent imprimées car elle conduit aux meilleures performances, uniformités et stabilités électrique.

- Épaisseur du SCO : concernant le semi-conducteur, l'épaisseur de 13 nm a été sélectionnée pour commencer la réalisation de transistors imprimés. Cette épaisseur permet en effet un transport de charge optimal dans le canal. Cependant, l'épaisseur et la morphologie des électrodes source/drain imprimées sont différentes de l'or (50 nm). Ainsi, il faut garder à l'esprit qu'un trop faible ratio (épaisseur SCO)/(épaisseur électrode) pourrait entrainer l'apparition de fortes résistances de contact.

- Épaisseur de l'isolant : Une faible épaisseur sera préférée pour favoriser la pente sous le seuil SS et la tension de seuil V_{TH}. Nous verrons cependant que les contraintes liées à l'impression à jet d'encre sont un frein à cet objectif.

Chapitre 3 : Transfert vers un transistor fabriqué par impression

Ce chapitre présente les résultats du transfert vers un transistor fabriqué par impression à jet d'encre. Il se divise en deux grandes parties. La première partie concerne les résultats obtenus à l'IETR alors que la deuxième aborde les travaux réalisés au Japon dans le cadre d'une collaboration avec laboratoire ROEL (Research Center for Organic Electronic).

➢ Glossaire :

- Distance goutte à goutte (C), recouvrement (O) : C fait référence à la distance entre les centres de deux gouttes. La connaissance de C et du diamètre de la goutte (d) permet de déduire le recouvrement entre deux gouttes (O = d - C).
- Effet « coffee ring » : phénomène se produisant lors du séchage d'une goutte ou d'un film et menant à la formation de motifs non-uniformes (cf. Chap 1, III, C), 2.c) (1)).
- Effet Marangoni : Un flux de Marangoni est un mouvement de fluide induit par un gradient de tension de surface. Les zones de fortes tension de surface tendent à attirer le fluide pour minimiser l'énergie interne du système (cf. Chap 1, partie III, C), 2.c) (2)).
- Frittage : le frittage est une opération qui permet, par recuit thermique, de faire coalescer les nanoparticules d'argent. Cette étape a pour but d'homogénéiser le film, mais aussi de réduire la résistance des électrodes induite par la séparation des particules. En outre, elle permet d'évacuer les différents composés organiques qui enrobent les particules d'argent (solvants, dispersants, additifs).
- Ligne de contact triple : interface liquide/air/substrat située aux bords de la goutte.
- Morphologie : le terme de morphologie pour les couches imprimées fait référence aux variations de topographie de surface à l'échelle macroscopique (10-500 µm). En ce concerne le semi-conducteur, il s'agit de la topographie à l'échelle nanométrique (1-1000 nm).
- Mouillabilité : aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface solide (cf. Chap 1, III, C), 2.b)
- Paramètre de capillarité : Recouvrement entre deux trames de SU8, imprimées à l'aide de plusieurs buses d'impression.

I) Travaux réalisés à l'IETR

La seconde partie de mon projet à l'IETR avait pour objectif de transférer le transistor fabriqué par photolithographie vers un transistor imprimé. La Figure 82 montre la structure du transistor avant et après transfert.

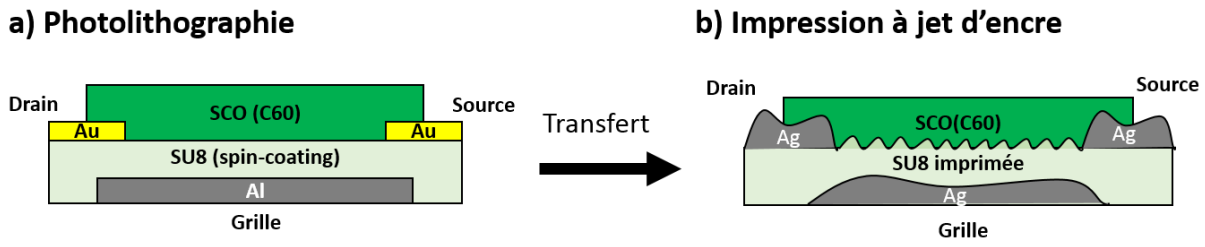


Figure 82 : Représentation schématique du transfert technologique vers un transistor fabriqué par impression à jet d'encre.

Pour le transistor fabriqué par impression à jet d'encre (Figure 82, b), les couches imprimées ne sont pas uniformes, en raison des flux de solution induits durant le séchage. Il est généralement admis dans la littérature qu'obtenir des couches lisses et uniformes est indispensable pour la réalisation de dispositifs électroniques performants [201,202]. Cependant, il existe peu d'études qui examinent réellement l'impact morphologique des couches sur les performances des transistors. A notre connaissance, les publications de Fukuda et al.[203, 204] figurent parmi les seuls travaux à ce sujet. Ils ont effectivement mis en évidence l'impact morphologique de la grille imprimée sur le courant de fuite dans l'isolant. Nous avons donc voulu vérifier ces affirmations, en étudiant l'impact de la morphologie de la grille et de l'isolant sur les caractéristiques électriques des transistors. Plus globalement, l'objectif a été de déterminer le facteur (couche, interface) gouvernant les performances des transistors imprimés.

La première étape a consisté à déterminer les paramètres d'impression influençant la formation de la morphologie. L'étude pour les électrodes d'argent imprimées avait déjà été faite par une précédente doctorante. Dans ce contexte, nous avons effectué une étude approfondie de l'impression de l'encre SU8. L'effet de la morphologie de l'électrode de grille et de l'isolant sur les caractéristiques électriques des OTFTs a ensuite été étudié. Enfin, les caractéristiques électriques des transistors optimisés seront présentées.

A) Procédés de fabrication et techniques expérimentales

Dans cette section, nous présentons le procédé de fabrication des transistors réalisés par impression à jet d'encre. La structure des transistors de type n en géométrie grille basse/ contacts bas est présentée sur la Figure 83. Comme pour les OTFTs fabriqués par photolithographie, les transistors imprimés sont constitués de quatre couches, déposées sur substrats de verre ou sur substrats flexibles. L'objectif était de fabriquer l'ensemble des couches par impression à jet d'encre, à l'exception du semi-conducteur. La géométrie grille basse/contacts bas a donc été conservée car les solvants du diélectrique (grille haute) ou de l'encre d'argent (contact haut) peuvent endommager ou même dissoudre la couche de C_{60} évaporée.

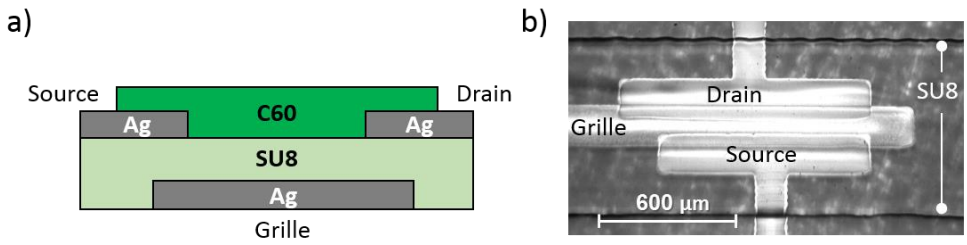


Figure 83 : a) Représentation schématique en coupe des transistors fabriqués par impression à jet d'encre – les électrodes de grille, source et drain sont déposées par impression alors que le semi-conducteur est évaporé ; b) Photographie d'un transistor fabriqué par impression à jet d'encre sur un substrat de verre – dimensions W/L = 1000 µm/60 µm.

- <u>Choix des matériaux</u> :

Pour rappel, la résine SU8 a été choisie en raison de sa compatibilité avec les procédés de photolithographie et d'impression à jet d'encre. Cela nous a, en effet, permis de bonifier l'expérience acquise en termes de procédés de fabrication. Concernant le choix des électrodes, il a été guidé par la température de frittage des encres à base de nanoparticules métalliques (Au, Ag, Cu, Al). Les encres d'argent sont effectivement les seules encres commerciales à posséder des températures de traitement thermique inférieure à 200°C (100°C <T< 150°C), permettant ainsi l'utilisation de tous types de substrats.

1. *Procédés de fabrication*

La Figure 84 présente les différentes étapes du procédé de fabrication des transistors imprimés : Le dépôt de l'électrode de grille (a, b), de l'isolant (c, d, e) et des électrodes source et drain (f, g, h) par impression à jet d'encre suivit de l'évaporation sous vide du semi-conducteur (i).

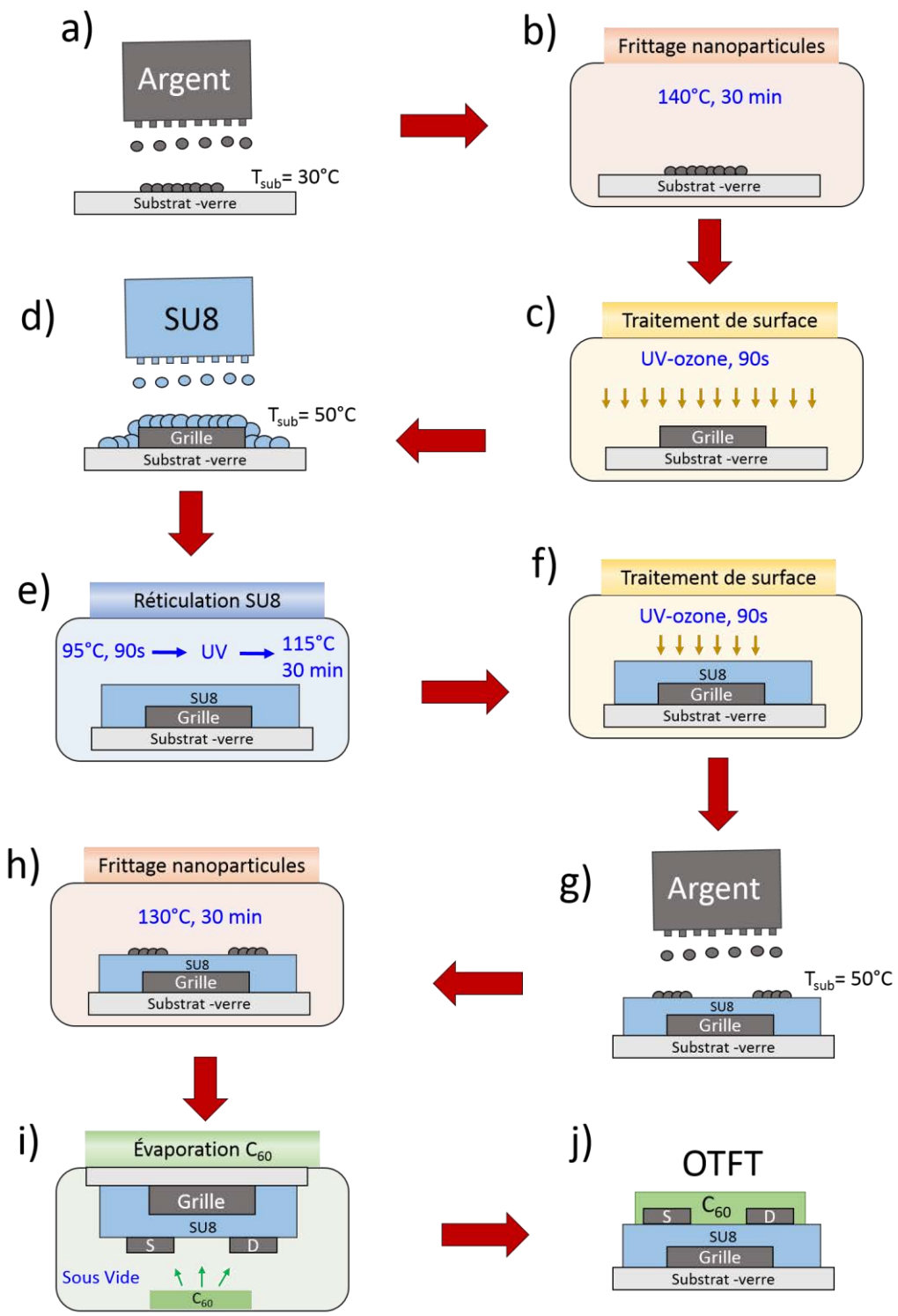


Figure 84 : Ensemble du procédé de fabrication pour un transistor imprimé : a) Dépôt de l'électrode de grille en argent par impression à jet d'encre ; b) Frittage des nanoparticules d'argent par traitement thermique à 140°C pendant 30 minutes ; c) Traitement UV-ozone pour améliorer la mouillabilité de l'encre SU8 sur les surfaces de verre et d'argent ; d) Impression à jet d'encre de l'isolant SU8 ; e) Réticulation de la couche SU8 par l'intermédiaire d'une exposition UV (370 nm) suivi d'un recuit thermique ; f) Traitement UV-ozone pour améliorer la mouillabilité de l'encre d'argent sur la surface hydrophobe de SU8 ; g) Impression à jet d'encre des électrodes source et drain en argent ; h) Frittage des nanoparticules d'argent à 130°C pendant 30 minutes ; i) Evaporation thermique sous vide du semi-conducteur C_{60} ; j) Transistors à effet de champ organiques finalisés.

a) Dépôt de l'électrode de grille par impression à jet d'encre

La première étape du procédé est la réalisation de l'électrode de grille par impression à jet d'encre (Figure 84, a). Au préalable, les substrats de verre sont nettoyés puis séchés dans un four à 140°C pendant 2 heures pour enlever toute trace d'humidité. Cette étape préliminaire est importante car elle permet d'améliorer la reproductibilité du procédé de fabrication. L'impression de la grille est suivie d'une étape de frittage des nanoparticules d'argent par recuit thermique à 140°C pendant 30 minutes (Figure 84, b). L'optimisation de l'éjection et de la formation des motifs avait déjà été réalisée par une doctorante (K. Wenlin [205]). Nous allons donc résumer brièvement les résultats obtenus dans sa thèse. Au cours ma thèse, les paramètres optimisés étaient bien évidement vérifiés et corrigés si nécessaire avant chaque impression.

- <u>Éjection</u>

L'encre à nanoparticules d'argent employée ici est une encre commerciale qui ne nécessite pas de formulation supplémentaire (Silverjet DGP 40LT-15C, ANP). Elle possède une viscosité de 2,49 cp et une tension de surface de 35 mN/m. L'optimisation de l'éjection est tout simplement réalisée en ajustant la tension d'actuation du piézoelectrique et la fréquence d'éjection. La Figure 85 présente un exemple d'éjection de gouttes d'argent pour une tension d'actuation de 45 V et pour différentes fréquences d'impression. Une éjection stable est obtenue pour une tension d'actuation de 45 V et une fréquence de d'éjection de 3 kHz.

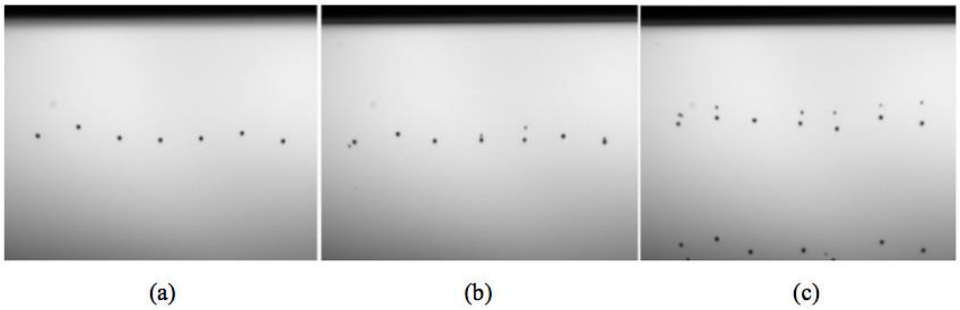


Figure 85 : Visualisation de gouttes d'encre d'argent pour une tension d'actuation de 45V et une fréquence d'éjection de : a) 3 kHz ; b) 4 kHz ; c) 5kHz

- <u>Formation des motifs</u>

Comme il a été indiqué précédemment (Chapitre 1, partie III), C), 3.), l'impression de la grille nécessite deux étapes préliminaires : La caractérisation de l'étalement d'un goutte et l'optimisation du recouvrement entre goutte afin d'obtenir un film continu. Le recouvrement entre gouttes selon la direction d'impression (x) permet de créer des lignes imprimées alors que le recouvrement perpendiculaire à x (y) entre lignes mène à la formation du film.

➢ Dépôt de l'électrode de grille par impression à jet d'encre (suite)

Les images (a, b, c, d) de la Figure 86 montrent des motifs tests imprimés, qui ont pour but d'estimer le diamètre d'une goutte mais aussi de déterminer le recouvrement permettant une coalescence efficace des gouttes.

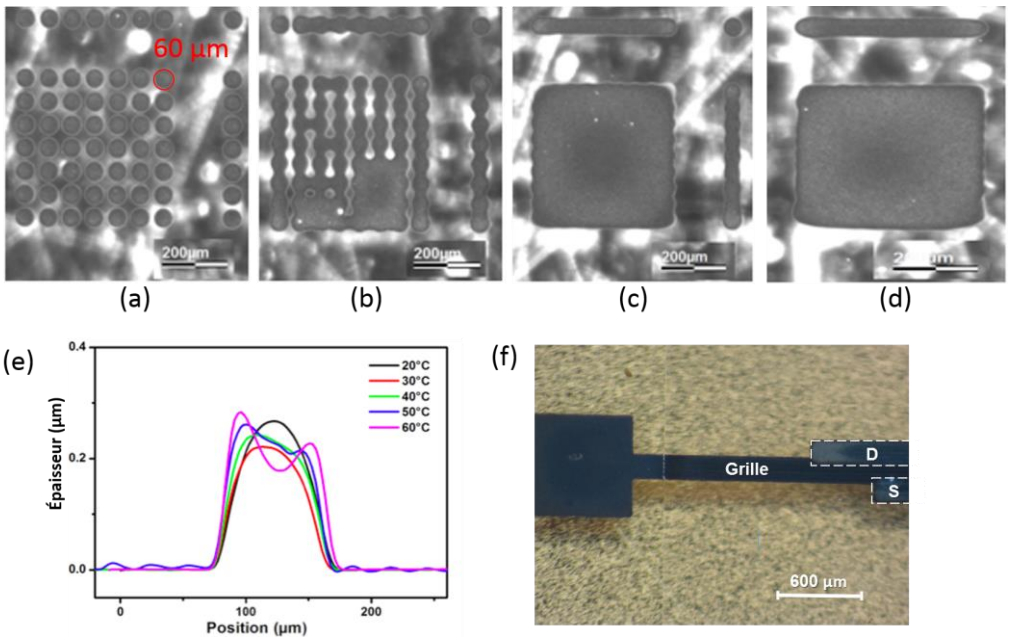


Figure 86 : (a, b, c d) : Images de motifs imprimés en argent sur un substrat pour différentes distances inter-gouttes : a) 70 µm ; b) 60 µm ; c) 50 µm ; d) 40 µm – e) Profils de goutte imprimée pour différentes températures de substrat – f) Photographie d'une grille fabriqué par impression à jet d'encre – adapté de [205].

Pour l'impression à jet d'encre d'argent sur un substrat de verre, on obtient un diamètre de goutte de 60 µm et une distance goutte à goutte idéale de 40 µm selon x et y (d). L'ajustement de la température du substrat permet d'obtenir différentes morphologies pour l'électrode de grille (Figure 86, e). La Figure 86 f) montre une photographie d'une électrode de grille imprimée, présentant une largeur de 200 µm.

- Paramètres d'impression optimisés

Le Tableau 13 regroupe les paramètres d'impression de l'encre d'argent.

Paramètres	Encre d'argent
Distance goutte à goutte	40 µm
Tension d'actuation	45 V
Fréquence d'éjection	3 KHz
Nombre de buses	1
Température du substrat	30 - 50°C

Tableau 13: Paramètres d'impression de la grille pour l'encre d'argent – extrait et adapté de [205]

b) Impression à jet d'encre de l'isolant SU8

- Étude approfondie de l'impression de la résine SU8 :

Les formations des gouttes et du film SU8 seront présentées dans la partie B). Trois encres différentes de SU8 ont été examinées. La résine SU8 2000.5 (encre 1), la résine SU8 2002 (encre 2) et une troisième résine, préparée par évaporation du solvant de la SU8 2002 jusqu'à l'obtention de la viscosité désirée (encre 3). L'encre à base de co-solvant a, quant à elle, été formulée en ajoutant du γ-butyrolactone (Sigma-Aldrich) à 20% en masse à l'encre 1. L'encre résultante présentait une tension de surface de 34,2 mN/m. L'ensemble des encres ont été imprimées à une fréquence d'éjection de 1 kHz. En outre, les propriétés physiques des encres 1, 2 et 3 sont résumées dans le Tableau 14.

Encre	η (cp)	σ (mN/m)	ρ (g/mL)
Époxy 3	15,50	33,20	1,15
Époxy 2	7,50	34,00	1,12
Époxy 1	2,49	35,00	1,07
Cyclopentanone	1,00	33,40	1,00

Tableau 14 : Paramètres physiques des trois encres époxy et du solvant cyclopentanone utilisées dans cette étude.

- Procédé transistor :

Le dépôt de l'isolant SU8 se décompose en 3 étapes (Figure 84):

a) Un traitement UV-ozone d'une durée de 90 secondes améliorant la mouillabilité de l'encre sur la surface de verre et d'argent (Figure 84, c).
b) L'impression de l'encre SU8 (Figure 84, d).
c) La réticulation du film imprimé par l'intermédiaire d'une insolation UV (λ = 365 nm) et d'un traitement thermique (Figure 84, e).

Pour la réalisation de transistors, l'impression de la SU8 est effectuée avec plusieurs buses. Les paramétres d'impression optimisés de l'encre SU8 sont regroupés dans le Tableau 15. Pour étudier l'impact morphologique de l'isolant sur les performances des OTFTs, le diélectrique imprimé est comparé avec un film de même épaisseur mais déposé par spin-coating. Les conditions de dépôt sont les suivantes : l'encre SU8 2 est enduite sur les substrats avec une vitesse de rotation de 3000 rpm/s pendant 60s avec une accélération de 2500 rpm/s^2. L'épaisseur de la couche résultante est 1,5 µm.

Paramètres	Encre SU8
Diamètre d'une goutte	60 -70 µm
Distance goutte à goutte	40 µm
Paramètre de capillarité	150 µm
Tension d'actuation	30-40 V
Fréquence d'éjection	1 KHz
Nombre de buses	8 - 16
Température du substrat	50°C

Tableau 15 : Paramètres d'impression de l'isolant SU8.

Enfin, la réticulation des films SU8 (imprimé ou non) est réalisée de la même manière que dans le chapitre 2, partie I), A), 3 : Après le dépôt, la plaque est recuite à 95°C pendant 90s pour évaporer le solvant. La résine est ensuite insolée avec une lampe UV (365 nm) pendant 2 secondes pour une puissance totale reçue de 50 mJ/cm^2. L'insolation est suivie par un second recuit à 95°C pendant 60s. La couche est ensuite développée pour enlever les molécules qui n'ont pas réagi. La dernière étape consiste en un recuit final de la couche pour achever la polymérisation. Il est composé d'une rampe de température de 95 à 115°C suivie d'un recuit à 115°C pendant 30 minutes.

d) Dépôt des électrodes drain et source par impression à jet d'encre

La troisième étape du procédé de fabrication est le dépôt des électrodes source et drain en argent sur l'isolant. De la même manière que pour l'électrode de grille, l'optimisation des paramètres d'impression a été réalisée par K. Wenlin. La réalisation des électrodes source et drain par impression à jet d'encre comporte trois phases (Figure 84) :

a) Un traitement UV-ozone d'une durée de 90 secondes améliorant la mouillabilité de l'encre d'argent sur la surface de SU8 (Figure 84, f).
b) L'impression de l'encre d'argent avec une température de substrat égale à 50°C (Figure 84, g).
c) Après l'impression, les électrodes sont frittées par recuit thermique à 130°C pendant 30 minutes (Figure 84, h).

- <u>Éjection</u>

L'encre employée est la même que pour l'électrode de grille. Les paramètres d'éjection sont donc similaires.

- Optimisation des motifs

Surface	Angles de contact (°)		Energie de surface (mN/m)		
	Eau	Diiodomethane	Totale	Dispersive	Polaire
Verre	32	48	67	20,2	46,8
SU8	73,2	39,6	46	34,6	11,4

Tableau 16 : Angles de contact et énergie de surfaces pour des substrats de verre nus et recouverts de SU8.

Comparée au verre, la surface de SU8 montre un angle de contact avec l'eau plus important et une énergie de suface plus faible (Tableau 16). L'impression de l'argent sur l'isolant SU8 conduit donc logiquement à un diamétre de gouttes plus faible sur la SU8 que sur le verre. En effet, le diamétre est de 42 µm sur l'isolant (Figure 88, a) et de 60 µm sur le verre. Dans ce cas, l'impression d'une ligne d'argent est imprécise et présente des zones de démouillage, en raison du caractère hydrophobe de la SU8 [206] (Figure 87).

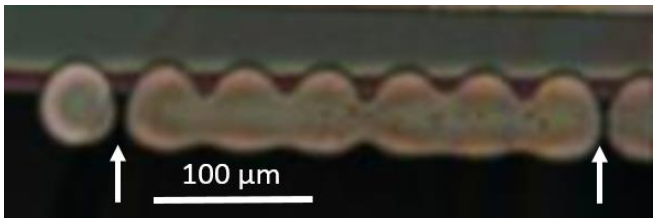


Figure 87 : Ligne d'argent imprimée sur une surface de SU8 – les flèches blanches montrent les zones de démouillage.

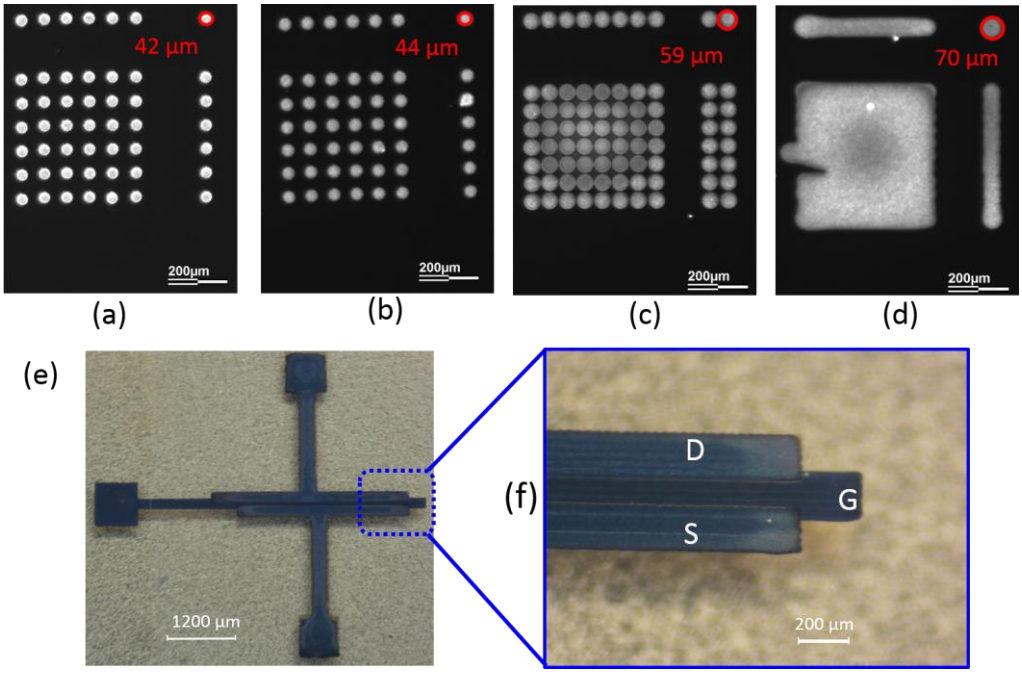


Figure 88 : (a, b, c, d) : Evolution des motifs tests d'argent imprimés sur une surface de SU8 traitée à l'UV-ozone pendant : a) 0s ; b) 10s ; c) 30s ; d) 90s - distance goutte à goutte de 45 µm – e) photographie d'un transistor imprimé ; f) Image agrandie du transistor – Pour une longueur de canal de 100 µm, le recouvrement entre les électrodes source/drain et la grille est de 40 µm de chaque côté - extrait et adapté de [205].

Pour remédier à ce problème, il est possible de réaliser un traitement UV-ozone. Le traitement UV-ozone est effectivement une technique très répandue pour améliorer la mouillabilité d'une encre sur une surface (formation de groupements polaires hydroxyles/carboxyles). Les Figure 88 a, b, c et d) montrent un motif test imprimé pour différentes durées de traitement UV-ozone. Pour une distance goutte à goutte de 45 µm, une durée de 90 secondes permet d'obtenir des motifs uniformes et bien définis (condition standard de fabrication). Les transistors imprimés résultants présentent une largeur de canal de 5000 µm et des longueurs de canal comprises entre 60 et 150 µm (Figure 88, e et f). Les recouvrements grille/drain-source obtenus sont importants (40 µm) car la résolution et la précision d'alignement du procédé d'impression sont assez faibles (Figure 88, f).

- Fonctionnalisation des électrodes source et drain :

Le protocole de modification des électrodes avec la molécule thiols DABT est le même que dans le chapitre 2, partie I), A), 6.

e) Dépôt du semi-conducteur organique par évaporation

La dernière étape du procédé de fabrication est le dépôt du C_{60} par évaporation thermique. L'évaporation est réalisée dans les mêmes conditions que dans le chapitre 2, partie I), A), 7. Pour une fabrication standard, l'épaisseur du SCO est de 13 nm. Une photographie d'un transistor imprimé est présentée sur la Figure 88 e).

2. *Méthodes de caractérisation*

- Caractérisations électriques des transistors :

L'ensemble des mesures a été réalisé à l'aide d'un système sous pointe placé en boite à gants sous atmosphère inerte. La caractérisation électrique des transistors est effectuée dans le noir par l'intermédiaire d'un analyseur 2636A Keithley qui permet de contrôler le pas et la gamme de mesure.

Les caractéristiques de transfert et de sortie sont relevées pour évaluer les performances et l'uniformité des paramètres électriques des transistors. Les résistances de contact sont extraites à partir d'une mesure de transfert et de sortie (VTM) ou par TLM. L'analyse de la stabilité électrique est effectuée par des mesures d'hystérésis et de courant sous polarisation constante.

- Caractérisation morphologique de couches imprimées :

Les épaisseurs et la morphologie des couches imprimées ont été déterminées avec un profilomètre mécaniques TENCOR KLA P6.

- Mesure d'angles de contact et extraction de l'énergie de surface : Cf. Chapitre 2, I), B), 1.a).

B) Impression de l'isolant : contrôle de la morphologie

Lorsqu'un mélange liquide/solide est déposé sur une surface, les flux de matières induits par le séchage affectent fortement la définition et la morphologie des motifs imprimés. L'objectif principal de cette étude était d'acquérir une bonne compréhension des facteurs influençant la morphologie de l'isolant. En particulier, plusieurs stratégies ont été mise en place pour contrebalancer l'effet « coffee ring », en ajustant, d'une part, les paramètres d'impression (température du substrat, recouvrement) et, d'autre part, la formulation de l'encre (concentration en monomère, mélange de solvant).

Par ailleurs, l'impression à jet d'encre de l'isolant doit satisfaire plusieurs exigences pour l'application transistor:

- Premièrement, l'épaisseur de l'isolant doit être contrôlée afin d'éviter un courant de fuite I_G trop important par exemple. Ainsi, l'effet des paramètres d'impression sur l'épaisseur de l'isolant a été étudié.

- En outre, la couche isolante doit être imprimée sur une plus grande surface que les électrodes. Par conséquent, deux méthodes d'impression ont été évaluées : la première emploie une seule buse (mono-buse) et l'autre utilise plusieurs buses (multi-buse), typiquement de 8 à 16.

1. *Impression mono-buse*

La formation de motifs complexes par impression jet d'encre est basée sur le phénomène de coalescence de gouttes isolées (films de forme carrée par exemple). En conséquence, une compréhension approfondie du phénomène de séchage pour une goutte isolée est une étape préliminaire nécessaire pour pouvoir contrôler la morphologie des motifs de forme carrée. Cette

section s'articule autour de deux parties: la première concerne le comportement de séchage d'une goutte isolée et la seconde traite de la formation du film mince.

a) Phénomène de séchage pour une goutte isolée

Pour chaque concentration d'encre SU8, une goutte de volume constant est imprimée sur un substrat de verre chauffé à différentes températures. Les profils de goutte, extraits après séchage, sont représentés sur la Figure 89. Pour une dilution importante (a, b, c), les molécules de SU8 sont déposées sur les bords de la goutte, formant un motif en forme d'anneau. Ce phénomène, connu sous le nom d'effet « coffee ring », est dû à un taux d'évaporation du solvant plus élevé sur les bords qu'au centre de la goutte. Ainsi, lorsque la ligne de contact triple est piégée sur la surface, l'angle de contact diminue, induisant un flux capillaire du centre de la goutte vers les bords pour compenser les pertes de fluide évaporé et maintenir une forme sphérique.

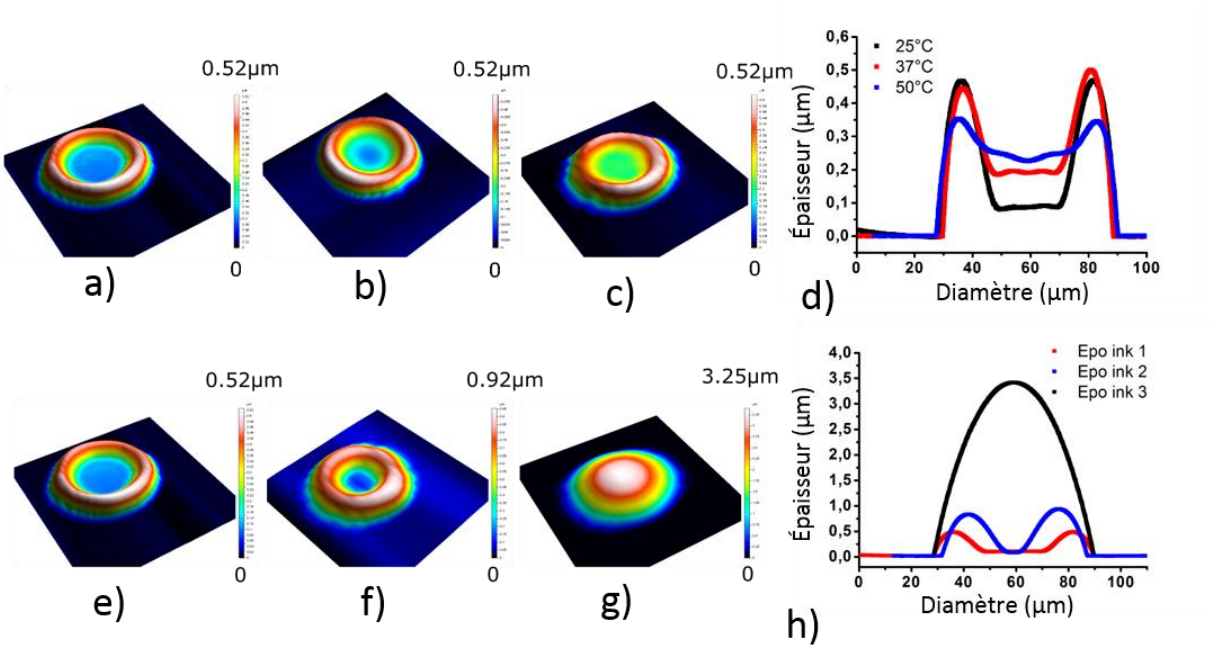


Figure 89: Images 3D et profils d'épaisseur extraits selon le diamètre des gouttes. Effet de la température du substrat pour l'encre époxy 1: (a) température ambiante, (b) 37 ° C, et (c) 50 ° C ; (d) les profils correspondants. Comportement morphologique des différentes encres: (e) Encre époxy 1, (f) Encre époxy 2, (g) Encre époxy 3 et (h) profils correspondants.

Augmenter la concentration en soluté à diamètre fixe entraîne une augmentation de l'épaisseur de l'anneau, en raison d'une quantité de matière transportée plus importante (Figure 89 e, f, g, h). Par conséquent, au-dessus d'une concentration limite (quantité de solide élevé), un profil hémisphérique est obtenu (Figure 89 g, h), par combinaison de l'effet « coffee ring » » et d'une

concentration élevée. En d'autres termes, l'augmentation de la quantité de solide pour une ligne de contact ancrée conduit à la croissance de l'anneau formé jusqu'à la formation d'un motif en forme de dôme.

Pour une forte dilution de l'encre, un effet « coffee ring » prononcé est observé (Figure 89, a). Pour améliorer l'homogénéité du film, une solution fréquemment utilisée consiste à introduire un flux de recirculation à l'intérieur de la goutte, au moyen de l'effet Marangoni par exemple. Dans cette étude, deux méthodes ont été employées pour contrecarrer l'effet « coffee ring » :

I) Le chauffage du substrat pendant l'impression à jet d'encre (Figure 89 a, b, c d).
II) L'utilisation d'une encre à base de co-solvant (Figure 90 a, b, c d).

I) Une solution consiste donc à augmenter la température du substrat pour exacerber le flux de Marangoni, déjà présent à température ambiante mais trop faible par rapport à l'effet « coffee ring ». À 25°C, la présence d'un gradient de température le long de l'interface air/liquide induit effectivement un gradient de tension de surface, a l'origine d'un flux de matière des bords vers le centre de la goutte. Augmenter la température du substrat permet de démultiplier ce phénomène et accroît donc l'homogénéité du film (cf. Chapitre 1, partie III, C), 2. c) (2)). Accroitre la température au-delà de 50 °C pourrait être un bon moyen d'obtenir des films plus uniformes. Cependant l'imprimante utilisée dans cette étude est limitée à 50°C. En outre, une température de substrat plus élevée pourrait également conduire au colmatage des buses à cause de l'évaporation trop rapide du solvant de l'encre.

II) Pour surmonter cette limitation expérimentale, une encre à base de co-solvant a été employée (Figure 90). La résine SU8 2000.5 (encre 1) est mélangée avec le γ-butyrolactone, qui possède une température d'ébullition Tb = 204°C et une tension de surface Υ = 40,4 mN/m. Comme indiqué plus haut, le cyclopentanone est le solvant principale de la SU8 (Tb = 130°C, Υ = 29,5 mN/m). Comparé à l'encre SU8 2000.5 seule (Figure 89, a), l'encre à base de co-solvant mène à un film plus homogène à température ambiante (Figure 90 a et d). Lors de l'évaporation du solvant le plus volatil (cyclopentanone), le γ-butyrolactone se concentre graduellement et ce d'autant plus que l'on est proche du bord de la goutte (évaporation plus importante aux bords). Un flux de Marangoni est donc induit du centre (faible γ) vers les bords de la goutte (fort γ). Un effet « coffee ring » plus important devrait donc être observé pour l'encre à co-solvant, ce qui n'est pas le cas. L'effet Marangoni ne prédomine pas et n'est donc pas à l'origine de cette meilleure uniformité. Comme rapporté par Lim et al. [155], la recirculation du fluide à l'intérieur de la goutte ne serait pas forcement gouvernée par les valeurs respectives des tensions de surface

des deux solvants. Une fraction plus élevée du solvant le moins volatile (γ-butyrolactone) au niveau de la ligne de contact suffirait à diminuer l'effet « coffee ring », par réduction du taux d'évaporation aux bords de la goutte.

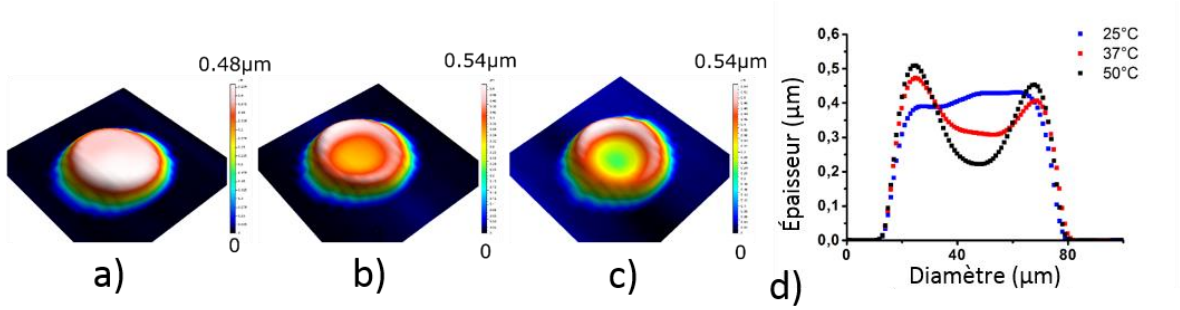


Figure 90 : Images 3D et profils extraits selon le diamètre des gouttes. Comportement morphologique de l'encre à base de co-solvant déposée à trois différentes températures: a) température ambiante, (b) 37 ° C et c) 50 ° C; d) profils d'épaisseur correspondants.

Chauffer le substrat pendant l'impression diminue l'uniformité du motif résultant et semble donc favoriser l'effet « coffee ring » (Figure 90 b, c, d). L'origine de ce phénomène pourrait être expliquée par l'évolution des pressions de vapeur saturante en fonction de la température. En effet, pour le cyclopentanone les pressions de vapeur saturantes sont $P_{sat,\ 25°C}$ = 11 mbar à 25°C et $P_{sat,\ 50°C}$ = 58 mbar à 50°C alors que pour le γ-butyrolactone, $P_{sat,\ 25°C}$ = 2 mbar à 25°C et $P_{sat,\ 50°C}$ =8 mbar à 50°C. Ainsi, la différence de taux d'évaporation entre les deux solvants augmente à 50 °C. Ce phénomène conduit probablement à l'évaporation complète du cyclopentanone avant le séchage complet de la goutte. Dès lors, la goutte redevient un système à solvant unique, provoquant un flux de solution vers les bords de la goutte. Cette expérience supplémentaire met en évidence la complexité des mécanismes de séchage.

De nombreuses applications nécessitent néanmoins l'impression de films au lieu de gouttes. Malheureusement, les mécanismes de formation des films sont peu décrits dans la littérature [207, 208, 209]. En conséquence, la section suivante fera état des principaux paramètres expérimentaux permettant de contrôler la morphologie du film mince.

b) Phénoméne de séchage pour un film mince

Les mécanismes de séchage pour un film sont plus complexes que pour une goutte isolée en raison de la séquence d'impression: la coalescence des gouttes selon la direction d'impression (x) permet de créer des lignes imprimées alors que la coalescence des lignes selon la direction perpendiculaire (y) mène à la formation du film. Ainsi, des paramètres supplémentaires doivent être pris en compte afin de décrire le séchage du film, tel que la fréquence d'impression et le

recouvrement entre gouttes imprimées. Pour cette étude, la fréquence d'impression est fixée à 1 kHz. La morphologie des motifs a été étudiée en modifiant les paramètres d'impression (température du substrat, recouvrement) et la formulation de l'encre (concentration en monomère, mélange de solvant).

La Figure 91 montre les images 3D et les profils correspondants de films minces (500 µm x 500 µm) pour différentes conditions d'impression. Il est intéressant de remarquer qu'un excès d'encre est observé au début des motifs imprimés. Ce phénomène, déjà décrit dans la littérature [210], est dû au gradient de pression qui existe dans le film le long de la direction d'impression (pression plus faible au début d'une ligne). La différence de pression induit alors un flux de solution vers le début des motifs. Selon les conditions d'impression, des morphologies très différentes peuvent être obtenues (Figure 91) : des films ondulés périodiquement (a, b), lisses/homogènes (d, e) ou hémisphériques (f).

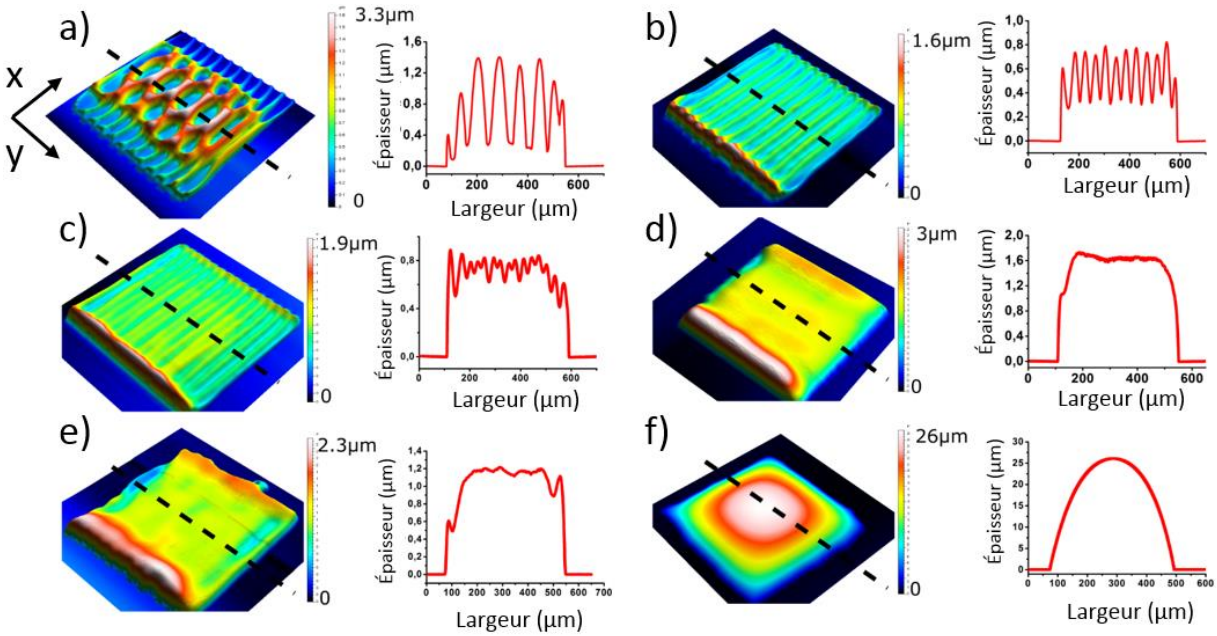


*Figure 91 : Images 3D et profils d'épaisseurs correspondants extraits le long des lignes pointillées pour des films carrés de dimensions 500 µm x 500 µm. Comportement morphologique de l'encre à base d'époxy : **En fonction de la température** (recouvrement = 10 µm): **(a)** Encre 1 à 25 °C et **(b)** Encre 1 à 50 °C ; **En fonction du recouvrement** (50°C): **(b)** Encre 1, recouvrement = 10 µm ; **(c)** Encre 1, recouvrement = 20 µm, et **(d)** Encre 1, recouvrement = 30 µm; **En fonction du nombre de solvants** (25°C, recouvrement = 10 µm) : **(a)** cyclopentanone et **(e)** cyclopentanone / γ-butyrolactone ; **En fonction de la dilution de l'encre** (50°C, recouvrement = 30 µm): **(d)** Encre 1 et **(f)** Encre 3 – x représente la direction d'impression et y le déplacement latérale de la tête d'impression d'un ligne à l'autre.*

Pour une distance goutte à goutte fixée, la température du substrat a un fort impact sur l'amplitude (CRF) et la longueur d'onde (p) des ondulations (Figure 91 a, b). A basse température (Figure 91 a), le film obtenu n'est pas uniforme en raison d'un effet « coffee ring »

très marqué. Comme décrit précédemment, augmenter la température du substrat permet d'induire un flux de recirculation au niveau de chaque ligne, ayant pour conséquence de diminuer le CRF et d'améliorer l'homogénéité du film (Figure 91, b). En outre, la possibilité d'ajuster la période (p) et l'amplitude des ondulations pourrait par exemple être utile pour augmenter l'extraction de lumière dans certains dispositifs optiques.

Pour une température de substrat fixée (T = 50°C, Figure 91, b), augmenter le recouvrement réduit drastiquement le CRF et la période des ondulations (Figure 91, c) jusqu'à atteindre un film lisse (Figure 91, d). Dans le cas présent, la morphologie est régie par les flux de solution dirigés vers l'extérieur de la goutte, induits par l'effet « coffee ring ». Deux mécanismes doivent être pris en compte afin de décrire la formation du film.
À faible recouvrement, la formation du film doit être considérée à l'échelle microscopique (lignes). Au-dessous de la limite de recouvrement, les lignes sont formées indépendamment et l'évolution des ondulations est due à un effet « coffee ring » local (Figure 91, b). Lorsque la valeur seuil de recouvrement est atteinte, il y a suffisamment de matière solide sur une même surface (la ligne de contact des lignes est piégée) pour surpasser l'effet « coffee ring » à l'échelle locale. Dans ce cas, les lignes commence à fusionner (Figure 91, c).
Pour un recouvrement élevé, la formation du film doit être considérée à l'échelle macroscopique (films). L'ajout de matières pour une ligne de contact ancrée (film) conduit à l'augmentation de l'épaisseur des motifs par dépassement de l'effet « coffee ring » (Figure 91, d).

L'encre à base co-solvant a également été employée pour imprimer des films minces (Figure 91, e). Comme prévu, les films obtenus sont plus lisses et plus uniformes que ceux formés avec l'encre contenant un seul solvant (Figure 91, a). Finalement, l'effet de la concentration en monomère sur la morphologie est rapporté sur la Figure 91 d) et f). L'augmentation de la concentration en soluté mène à des profils hémisphériques certainement pour les mêmes raisons que dans le paragraphe précèdent (ajout de matières à la ligne de contact piégée).

- <u>Bilan sur la formation de films minces</u> :

Les résultats présentés ici établissent une base de données solide pour la fabrication des films ondulés, lisses ou hémisphériques au moyen d'une encre à base de co-solvant ou de mono-solvant. En effet, l'ajustement de paramètres expérimentaux tels que la température du substrat, le recouvrement ou la concentration en monomère constitue une méthode efficace pour contrôler la morphologie et l'épaisseur des films imprimés. Cependant, une telle méthode d'impression (mono-buse) nécessite un temps long de fabrication (plus d'une heure pour

imprimer un substrat de 5 × 5 cm), incompatible avec les cadences exigées pour la commercialisation des transistors. Par conséquent, nous nous sommes intéressés à l'impression multi-buses.

2. Impression à jet d'encre multi-buses

Les travaux d'optimisation et de développement pour l'impression multi-buses ont été réalisés par K. Wenlin. Pour plus d'informations et d'explications sur ce type d'impression, il faut se référer à ses travaux de thèse [205]. L'encre employée est la résine SU8 2000.5.

Pour l'impression mono-buse, la fabrication d'un motif continu nécessite le recouvrement de chaque ligne. Lorsque plusieurs buses sont utilisées, le principe reste le même : une trame de SU8 fabriquée par impression multi-buses est constituée de plusieurs lignes de gouttes. (Figure 92, b). Ainsi, pour obtenir un film continu, il faut introduire un recouvrement entre chaque trame de SU8 imprimée (Figure 92 c).

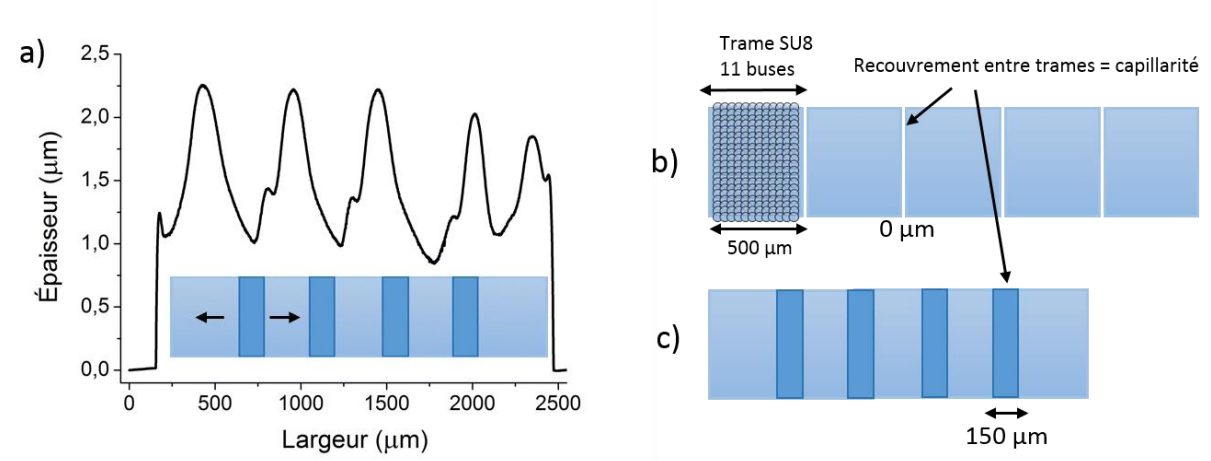


Figure 92 : a) Profil d'épaisseur d'une couche imprimée à l'aide de 11 buses avec un paramètre de capillarité de 150 µm – la distance goutte à goutte est de 40 µm pour un diamètre de goutte de 70 µm – le schéma en bleu met en évidence la correspondance entre les vallées et les zones de recouvrement entre trames – les flèches noires indiquent les flux de solution dus à l'effet « coffee ring » ; b) et c) : Représentation schématique d'un film imprimé à l'aide de 11 buses avec un paramètre de capillarité égale à : b) 0 µm ; c) 150 µm.

La Figure 92 a) montre le profil d'épaisseur d'une couche imprimée, utilisée de manière standard pour fabriquer les transistors. Pendant le séchage du film, les zones de recouvrement (entre trames) présentent les volumes de solution les plus importants. L'effet « coffee ring » se produit donc à ce niveau-là, conduisant à la formation de vallées. Une épaisseur relativement élevée a été choisie afin de limiter les courants de fuite dans l'isolant. Un fort courant I_G peut effectivement apparaitre, en raison de recouvrements électrode de grille/électrodes drain-source importants.

C) Transfert vers un transistor imprimé

Comme indiqué dans l'introduction, il est généralement admis qu'obtenir des couches uniformes est indispensable pour la réalisation des dispositifs électroniques performants. Plusieurs questions peuvent alors se poser :

- Est-il vraiment nécessaire des fabriquer des couches lisses et uniformes pour produire des transistors organiques à effet de champ performants ?
- Quelle couche du transistor (électrodes, isolant) est l'élément dictant les caractéristiques électriques des OTFTs ?

Dans un premier temps, nous avons donc étudié l'impact morphologique de l'électrode de grille et de l'isolant sur les caractéristiques électriques des OTFTs. Pour atteindre cet objectif, des études comparatives ont été réalisées entre:

- Une grille fabriquée par évaporation thermique et par impression à jet d'encre.
- Un isolant déposé par spin-coating et par impression à jet d'encre.

L'utilisation de différentes électrodes nous a ensuite permis d'identifier le facteur limitant les performances des transistors imprimés. Les caractéristiques électriques des transistors optimisés seront présentées dans une dernière partie.

1. Impact morphologique de l'électrode de grille et de l'isolant

a) Influence de l'électrode de grille

Cette partie traite de l'influence de la morphologie de la grille sur les performances des transistors imprimés. La Figure 93 montre la structure des transistors et les profils d'épaisseur pour les deux procédés de fabrication. Pour mettre en évidence l'impact morphologique de l'électrode grille, celle-ci a été déposée par évaporation thermique (a) et par impression à jet d'encre (b). À noter que le seul paramètre variant dans cette étude est la morphologie de la grille. Concernant les conditions de fabrication : Le semi-conducteur organique avait une épaisseur de 13 nm. De plus, l'isolant imprimé possédait un profil d'épaisseur similaire à celui représenté sur la Figure 92 a). Ainsi, dans la région du canal, l'épaisseur de la SU8 était en moyenne égale à 1,6 µm. Pour l'évaporation thermique de l'électrode d'argent, le dépôt a été réalisé à une vitesse de l'ordre de 5 Å/s. Enfin, la température du substrat a été fixée à 50°C

pendant l'impression de la grille afin de favoriser l'effet « coffee ring » et d'obtenir un profil contrastant avec la forme rectangulaire de l'électrode évaporée.

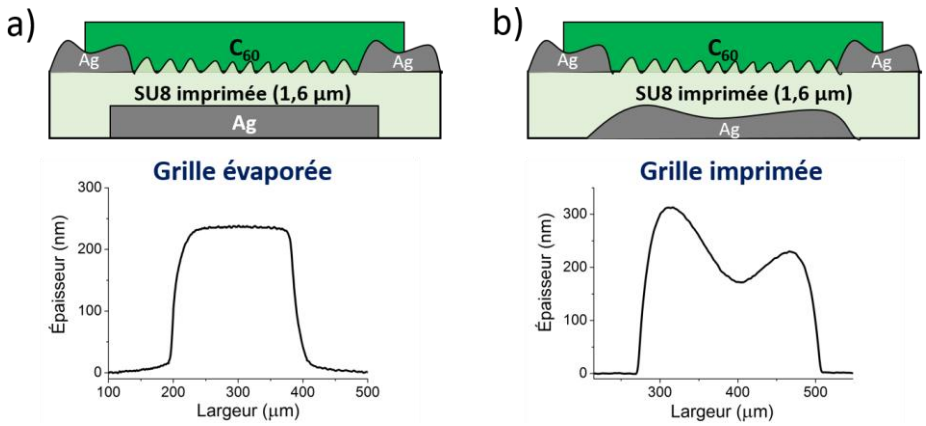


Figure 93 : Structure des transistors et profils d'épaisseur de la grille déposée par : a) évaporation thermique ; b) impression à jet d'encre.

La Figure 94 présente les caractéristiques de transfert réalisées à V_{DS} = 20 V (régime saturé) pour des transistors possédant une électrode de grille évaporée (a) ou imprimée (b). Les paramètres électriques moyens extraits de ces courbes sont regroupés dans le Tableau 17.

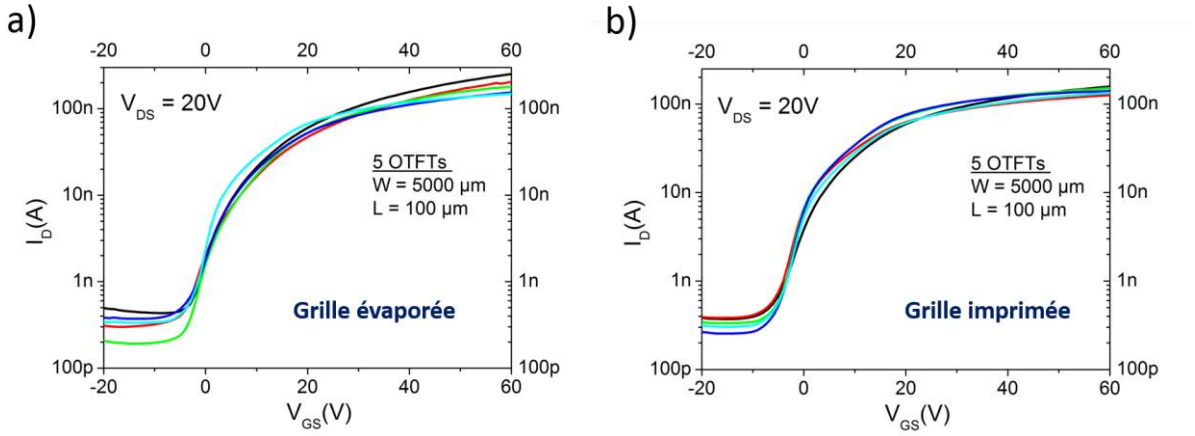


Figure 94 : Caractéristiques de transfert réalisées à V_{DS} = 20V pour 5 transistors contenant une grille en argent déposée par : a) évaporation thermique ; b) impression à jet d'encre

Technique de dépôt	V_{TH} (V)	V_{ON} (V)	ΔV_{HYST} (V)	SS (V/dec)	I_{on}/I_{off} -	I_G a) (nA)	μ_{sat} (cm^2/V.s)
évaporation	7,8	-5	6,1	7	8.10^2	11	$5,5.10^{-3}$
impression	8,1	-5,5	6,3	6,8	6.10^2	13	$5,9.10^{-3}$

Tableau 17 : Paramètres électriques moyens (5 transistors) à V_{DS} = 20V pour une grille déposée par évaporation et par impression à jet d'encre – a) courants de fuite extraits à V_{GS} = 40V.

La morphologie de l'électrode de grille ne semble pas avoir d'impact significatif sur les performances des transistors. Les caractéristiques électriques restent cependant très faibles comparées aux transistors contenant de la SU8 déposée par spin-coating et des électrodes source et drain en argent ou en or évaporées. Ainsi, les piètres performances obtenues pourraient venir de la morphologie de l'isolant ou des électrodes S/D imprimées. La prochaine section aura pour objectif de déterminer le facteur limitant.

b) Influence de l'isolant

- <u>Électrodes source et drain en argent déposées par impression à jet d'encre</u>

La Figure 95 présente la stratégie mise en place pour étudier l'impact morphologique de l'isolant sur les performances des transistors. Pour cette étude, la grille imprimée a été réalisée dans les mêmes conditions que dans la section précédente (a). L'isolant SU8 a ensuite été déposé par spin-coating (b) ou par impression à jet d'encre (c). Enfin, les électrodes source et drain en argent ont été fabriquées par impression sur un isolant montrant une morphologie uniforme (d) ou ondulée (e). Le profil d'épaisseur du diélectrique est équivalent à celui représenté sur la Figure 92 a).

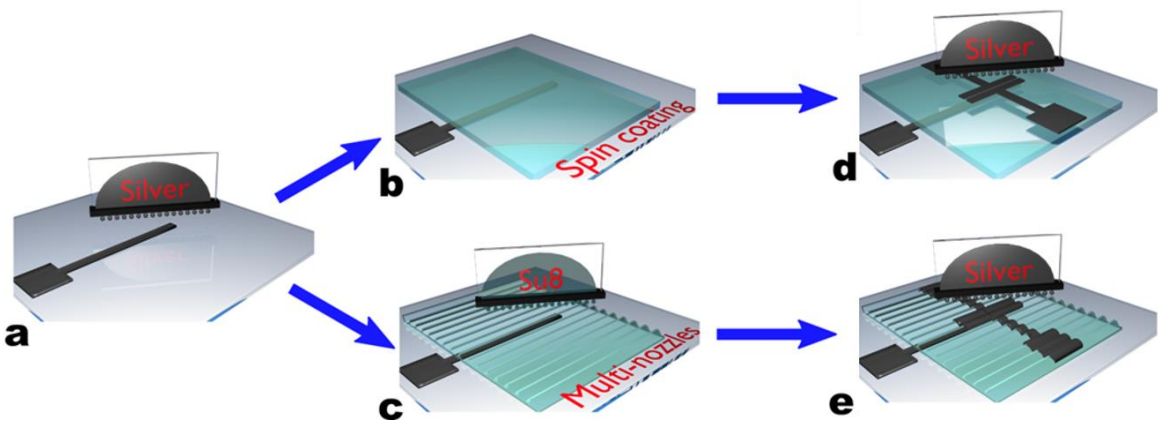


Figure 95 : Stratégie mise en place pour étudier l'influence morphologique de l'isolant sur les caractéristiques des transistors : dans cette étude, l'électrode de grille a été déposée par impression à jet d'encre (a) ; l'isolant SU8 a été fabriqué par spin-coating (b) ou par impression à jet d'encre (c) ; enfin les électrodes source et drain ont été imprimées sur une surface présentant une morphologie lisse (d) ou ondulée (e).

La Figure 96 présente les caractéristiques de transfert réalisées à V_{DS} = 20 V (régime saturé) pour les deux procédés de fabrication. Les paramètres électriques moyens extraits de ces courbes sont regroupés dans le Tableau 18. Comme pour l'électrode de grille, la morphologie de l'isolant a un impact négligeable sur les performances du transistor. L'uniformité des paramètres électriques montre cependant des différences selon la technique de dépôt (Tableau

18). Les pourcentages de variation de la mobilité à effet de champ et de la tension de seuil sont en effet plus élevés pour l'isolant déposé par impression à jet d'encre. L'augmentation de la dispersion des paramètres est donc probablement induit par les variations d'épaisseur de l'isolant d'un transistor à l'autre. La position du canal par rapport aux ondulations du la SU8 peut effectivement varier sur l'ensemble du dispositif.

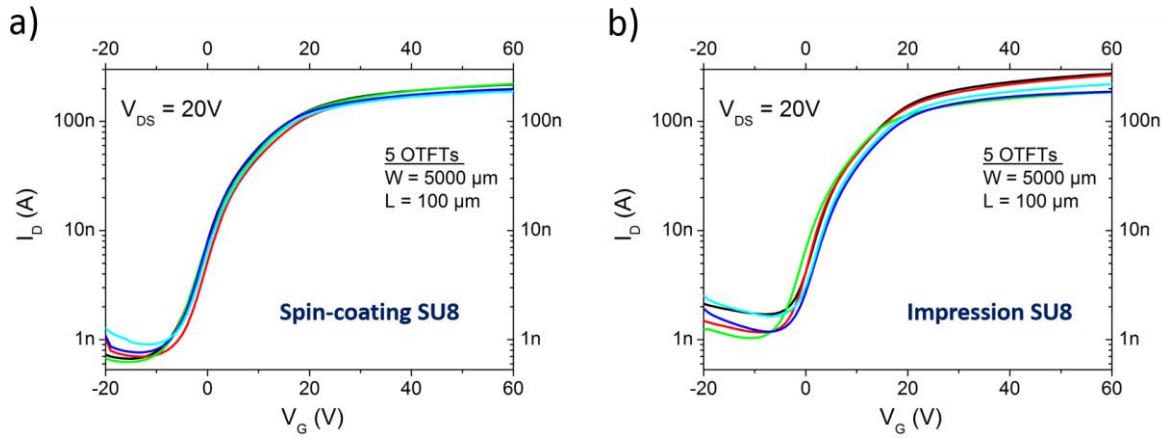


Figure 96 : Caractéristiques de transfert réalisées à V_{DS} = 20V pour 5 transistors contenant des électrodes S/D en argent imprimé et un isolant déposé par : a) spin-coating ; b) impression à jet d'encre.

Technique de dépôt		Épaisseur isolant (µm)	μ_{sat} (cm²/V.s)	V_{TH} (V)	SS (V/dec)	I_{GS} a) (nA)	I_{on}/I_{off} -
Spin-coating	Moyenne	1,5	$5{,}68.10^{-3}$	8	6,5	15	$3{,}0.10^{2}$
	% variation	--	17,6	15	4,6	6	21,3
Impression	Moyenne	1,7	$5{,}24.10^{-3}$	9	6,5	12	$1{,}7.10^{2}$
	% variation	--	23,8	29,1	3,5	9	18,8

Tableau 18 : Paramètres électriques moyens à V_{DS} = 20V pour 5 transistors contenant des électrodes S/D en argent imprimées et un isolant déposé par spin-coating et par impression à jet d'encre – a) courants de fuite extraits à V_{GS} = 40V – Le paramètre % de variation représente le ratio écart-type/ moyenne – les transistors sont de dimension W/L = 5000 µm/100 µm.

L'utilisation d'un isolant lisse et uniforme n'a donc pas amélioré les performances des transistors. En outre, nous avons vu dans le chapitre 2, que le transport de charge dans le canal n'est pas limité pour le couple C_{60}/isolant fabriqué par spin-coating. Les faibles mobilités à effet de champ sont donc probablement liées à une mauvaise injection à l'interface SCO/ électrodes source et drain imprimées. Afin de vérifier cette hypothèse, les électrodes source et drain en argent ont été remplacées par de l'or évaporé.

- Électrodes source et drain en or fabriquées par photolithographie

L'expérience a donc été reproduite mais avec des électrodes source et drain en or fabriquées par évaporation et photolithographie. Comme dans le chapitre 2), l'épaisseur des électrodes était de 50 nm.

La Figure 97 présente les caractéristiques de transfert réalisées à V_{DS} = 20 V (régime saturé) pour des transistors contenant des électrodes en or déposées sur un isolant imprimé (a) ou déposé par spin-coating (b). Les paramètres électriques moyens extraits sont regroupés dans le Tableau 19.

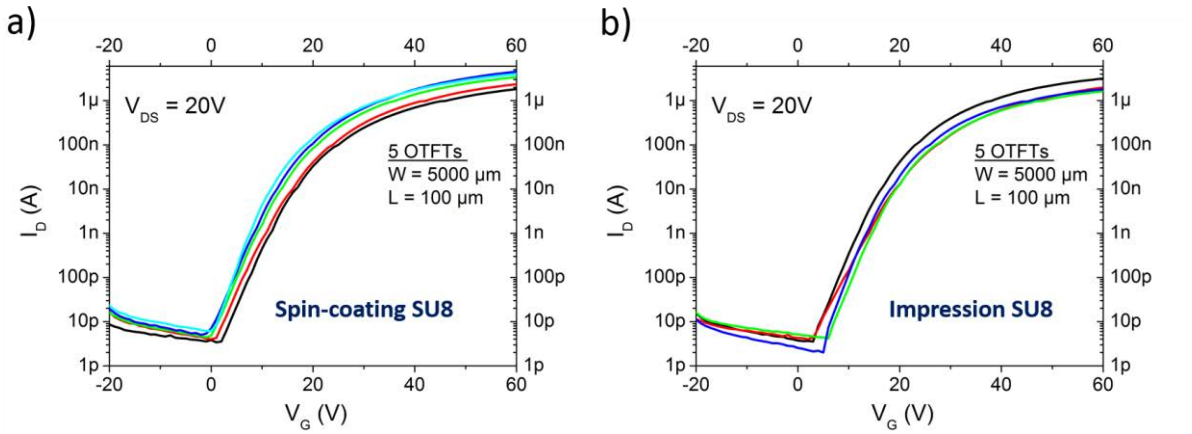


Figure 97 : Caractéristiques de transfert réalisées à V_{DS} = 20V pour 5 transistors contenant des électrodes S/D en or évaporé et un isolant déposé par : a) spin-coating ; b) impression à jet d'encre.

Technique de dépôt		Épaisseur isolant (µm)	μ_{sat} (cm²/V.s)	V_{TH} (V)	SS (V/dec)	I_{GS}[a)] (nA)	I_{on}/I_{off} -
Spin-coating	Moyenne	1,5	0,13	30	3,6	0,012	$4{,}4.10^5$
	% variation	--	17,1	10,3	6	15	10,7
Impression	Moyenne	1,7	0,12	33	3,5	0,01	$3{,}9.10^5$
	% variation	--	19,7	11,8	8	12	11

Tableau 19 : Paramètres électriques moyens à V_{DS} = 20V pour des transistors possédant des électrodes S/D en or évaporé et un isolant déposé par spin-coating et par impression à jet d'encre – a) courant de fuite extrait à V_{GS} = 40V – Le paramètre % de variation représente le ratio écart-type/moyenne – les transistors sont de dimension W/L = 5000 µm/100 µm.

Comme pour les électrodes S/D en argent, la morphologie de la SU8 n'a pas d'influence significative sur les performances des transistors. En outre, l'uniformité des paramètres électrique pour l'isolant l'imprimé est légèrement plus faible.

De manière plus importante, les performances des électrodes S/D en or évaporé sont bien supérieures à celle de l'argent imprimée.

- Comparaison des contacts en or évaporé et en argent imprimé :

La Figure 98 présente les caractéristiques de sortie pour des transistors contenant des électrodes S/D en argent imprimé ou en or évaporé déposées sur l'isolant SU8 imprimé. La comparaison des paramètres électriques est effectuée dans le Tableau 20.

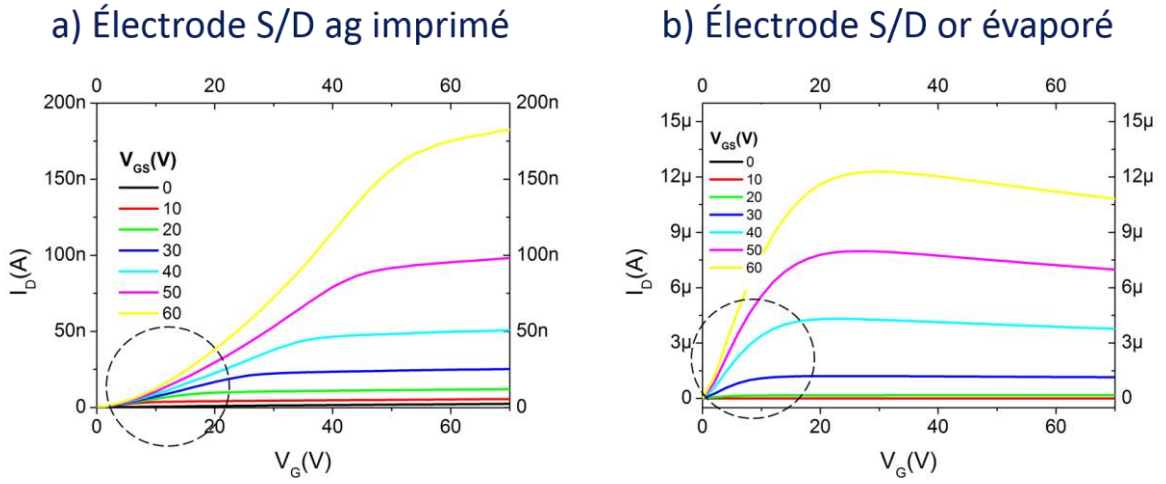


Figure 98 : Caractéristiques de sortie pour des transistors contenant un isolant imprimé et des électrodes source et drain en : a) or évaporé ; b) argent imprimé- les transistors sont de dimension W/L = 5000 µm/100 µm.

Électrode	ΔV_{HYST} (V)	V_{TH} (V)	SS (V/dec)	Rc [a)] (kOhm)	μ_{sat} (cm^2/V.s)
Au	18	33	3,5	750	0,13
Au-DABT	5	15	2,6	100	0,6
Ag	6,1	9	6,5	7.10^3	5.10^{-3}
Ag-DABT	6	8	6,4	6.10^3	$6,5.10^{-3}$

Tableau 20 : Paramètres électriques moyens (5 transistors) pour des électrodes source et drain en or évaporé ou en argent imprimé, fonctionnalisées ou non - a) résistance de contact extrait à V_{GS} = 40V - les transistors sont de dimension W/L = 5000 µm/100 µm.

L'utilisation de contact en or évaporé conduit à une importante amélioration de la mobilité à effet de champ et de la pente sous le seuil. La réduction de la mobilité pour les électrodes imprimées est associée à une plus forte résistance de contact, synonyme d'une mauvaise injection de charges à l'interface métal/SCO. Sur les courbes de sortie, l'existence de fortes résistances de contacts se manifeste par un phénomène d'injection non linéaire aux faibles tensions V_{DS} (Figure 98, b). Deux raisons peuvent expliquées la différence d'efficacité d'injection observée entre les deux types d'électrode S/D : la nature (I) et la morphologie (II) des électrodes.

I) La nature des contacts :

L'argent et l'or possèdent des travaux de sortie et des énergies de surface différentes, pouvant mener à des résistances de contacts dissemblables. Pour vérifier cette hypothèse, la molécule thiols DABT a été utilisée pour fonctionnaliser les électrodes d'or et d'argent. Les courbes de transferts pour les différentes électrodes sont montrées sur la Figure 99 a). Les paramètres électriques moyens sont quant à eux regroupés dans le Tableau 20. Pour l'argent, l'effet de la molécule thiols DABT sur les performances est très limité par rapport à celui observé pour les électrodes d'or. En effet, la modification des électrodes n'a quasiment aucun effet sur la résistance de contact. Ainsi, il est probable que la nature de l'électrode ne soit pas le facteur limitant l'injection de charge pour l'argent imprimé. Mise à part la nature des électrodes, la morphologie de celles-ci est la seule autre différence majeure.

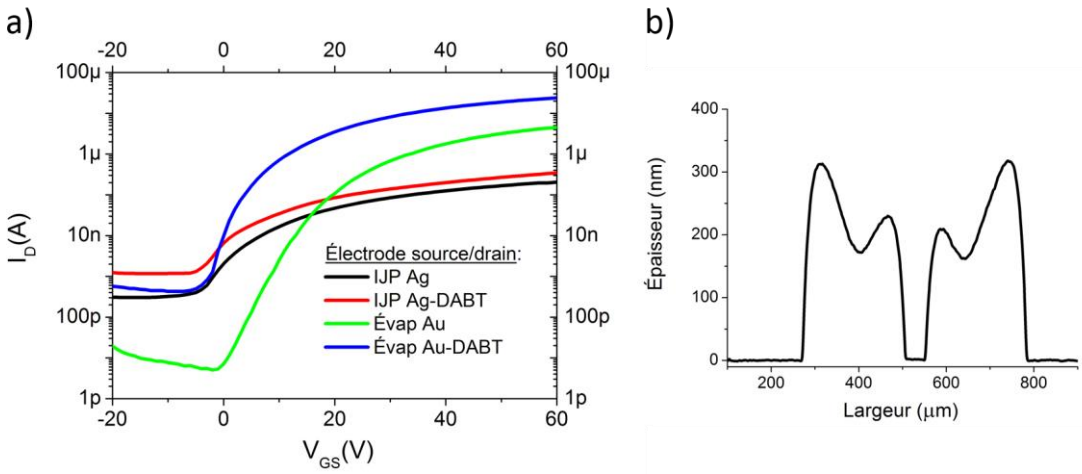


Figure 99 : a) Caractéristiques de transfert réalisées à V_{DS} = 20V pour des transistors contenant des électrodes source et drain de nature et de morphologie différentes déposées sur un isolant imprimé ; b) Profils d'épaisseur des électrodes source et drain fabriquées par impression à jet d'encre - les transistors sont de dimension W/L = 5000 µm/100 µm.

II) La morphologie et l'épaisseur des électrodes :

La Figure 99 b) présente le profil d'épaisseur des électrodes S/D imprimées. Comparé aux électrodes d'or rectangulaire (50 nm), les contacts d'argent sont environ quatre fois plus épais. Le faible ratio (épaisseur SCO = 13 nm)/(épaisseur électrodes imprimées ≈ 200-300 nm) pourrait conduire à des résistances de contact importantes due à une mauvaise couverture des électrodes S/D imprimées. Pour valider cette hypothèse, des mesures AFM du SCO ont été réalisés dans région des contacts et en particulier à l'interface triple entre la SU8, le SCO et les électrodes S/D (Figure 100). Les images AFM montrent une morphologie des électrodes d'argent très rugueuse et irrégulière. Contrairement aux profils présentés en Figure 99 b), les

images AFM mettent en évidence une mauvaise définition des électrodes d'argent, avec l'observation d'amas de nanoparticules d'argent. La hauteur des pics, comprise entre 30 et 50 nm, correspond en effet au diamètre moyen des nanoparticules indiqué dans les données du fabriquant. Cette morphologie conduit sûrement à des zones d'électrode peu ou mal recouverte par le SCO au niveau des pics (Figure 100, c), dégradant ainsi l'injection de charge dans le SCO.

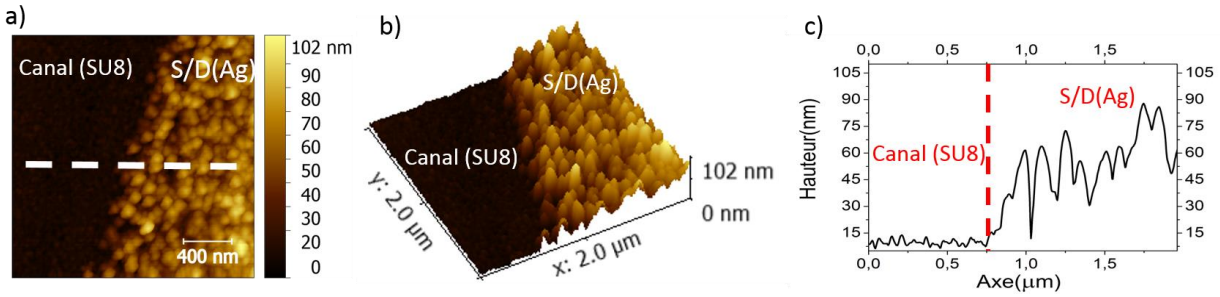


*Figure 100 : a) Images AFM 2D (2*2 µm) ; b) images AFM 3D et c) profils 1D correspondants pour une couche de C_{60} situé dans la région des contacts– les lignes en pointillé noir sur les images AFM 2D représentent l'axe d'extraction des profils 1D (c)*

Pour pallier à ce problème de couverture des électrodes S/D, une solution consiste à déposer un film semi-conducteur plus épais. Les résultats concernant cette étude sont brièvement résumés dans la section suivant.

2. Structure optimisée

Dans cette partie, la structure des transistors est la même que sur la Figure 95 d) : Ag (IJP)/SU8/Ag (IJP)/C_{60} (évaporé), avec l'isolant fabriqué par spin-coating (1,2 µm). Les résultats obtenus peuvent être aisément transposés à une structure entièrement imprimée dans la mesure où la morphologie de l'isolant n'a pas d'impact sur les performances. Comme indiqué dans la partie précédente, les électrodes d'argent déposées par impression à jet d'encre sont à l'origine d'une mauvaise injection de charge, à cause d'une rugosité importante des électrodes S/D. Pour résoudre ce problème, un film semi-conducteur plus épais a été déposé (125 nm). La Figure 101 montre les courbes de transfert représentatives pour une couche semi-conductrice de 13 nm (a) et 125 nm (b). Augmenter l'épaisseur du SCO mène à une réduction importante des performances, notamment au niveau de μ_{sat}, SS, V_{TH} et de l'injection de charge (R_C augmente). La dégradation catastrophique de la pente sous le seuil met en évidence une forte augmentation de la quantité de pièges électroniques. Les mesures AFM haute résolution réalisées dans le canal révèlent en effet une faible organisation avec une taille de grain comprise

entre 4 et 8 nm (Figure 102, a). Ce résultat est cohérent avec l'augmentation progressive de la pente sous le seuil observée lorsque l'épaisseur de C_{60} croît (propagation des défauts de structure à mesure que l'épaisseur augmente, chapitre 2, partie II), C, 1).

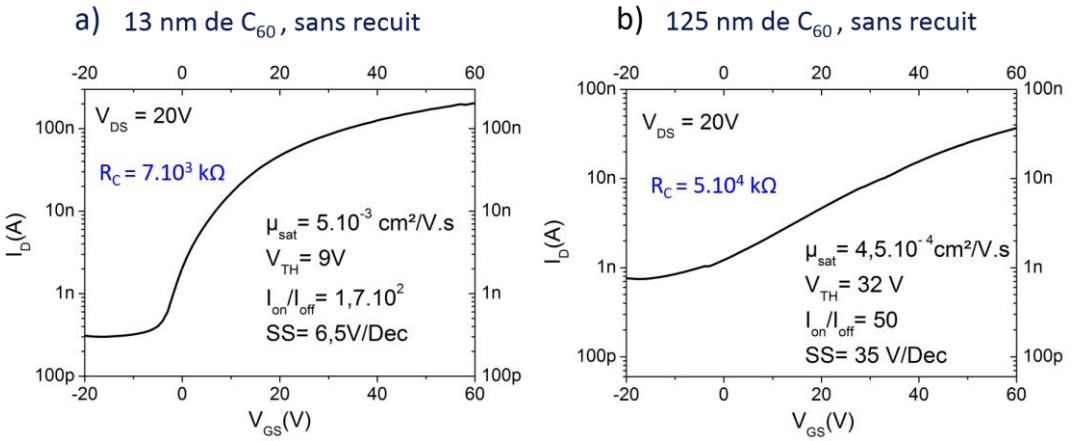


Figure 101 : Caractéristiques de transfert relevées à V_{DS} =20V pour une couche de semi-conductrice d'une épaisseur de : a) 13 nm ; b) 125 nm – aucune traitement thermique post-dépôt n'est effectué – les paramètres électriques moyens représentés sont calculés à partir de 5 transistors – les dimensions des transistors sont respectivement W/L = 5000 µm/100 µm et 4000 µm/150 µm pour 13 et 125 nm.

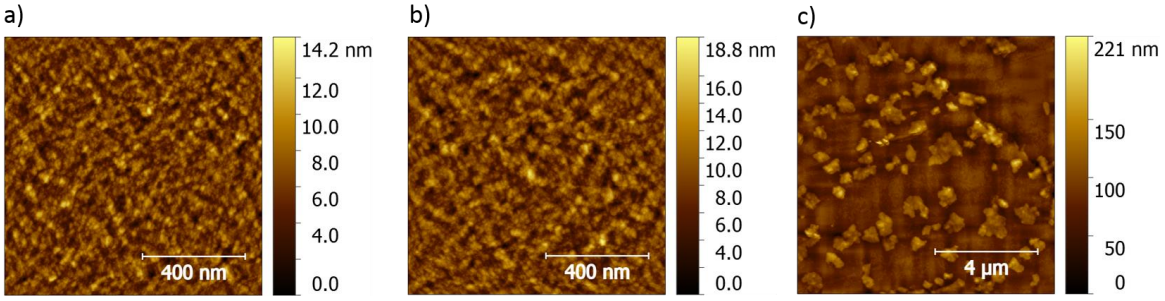


Figure 102 : Images AFM 2D de la couche de C_{60} déposée sur l'isolant SU8 : a) 125 nm sans recuit ; b) 125 nm avec recuit à 200 °C pendant 10 minutes ; c) 13 nm avec recuits de 10 minutes de 30 à 150 °C par pas de 10°C.

Pour améliorer l'organisation d'un semi-conducteur déposé par évaporation, il est possible d'effectuer un traitement thermique post-dépôt. L'optimisation des conditions de recuit a abouti aux caractéristiques électriques présentées sur la Figure 103. Le traitement est composé d'une rampe de température de 30 à 200°C suivi d'un recuit à 200°C pendant 10 minutes. Comparée aux transistors non traités (cf. Figure 101, b), le recuit permet d'améliorer les performances, surtout au niveau de μ_{sat}, SS, I_{on}/I_{off}. L'obtention d'une meilleure organisation du SCO est confirmée par la réduction de SS et les mesures AFM avec une taille de grains comprise entre 15 et 25 nm (cf. Figure 102, b). Ainsi, l'augmentation de la mobilité peut être certainement attribuée à une injection plus efficace aux électrodes (diminution de R_C) combinée à un meilleur transport de charges dans le canal (meilleur organisation du SCO dans le canal et sur les électrodes). La linéarité aux faibles tensions V_{DS} indique effectivement l'existence de

résistances de contacts négligeables par rapport à la résistance du canal (Figure 103, b). Une tentative de recuit a été réalisée pour l'épaisseur de 13 nm. Cependant, la mobilité à effet de champ diminue au-delà d'une température de recuit de 60°C, à cause d'un phénomène de démouillage du SCO (agrégats de C_{60}, Figure 102, c). Ce phénomène, déjà rapporté dans la littérature [41], est dû à un transport de matière post-dépôt thermiquement activé (coalescence par diffusion gouvernée par la réduction de l'énergie de surface, déplacement vers l'équilibre thermodynamique). Il est intéressant de noter que du point de vue thermodynamique, il y a équivalence entre le temps et la température (le démouillage s'observe au fil du temps à température ambiante).

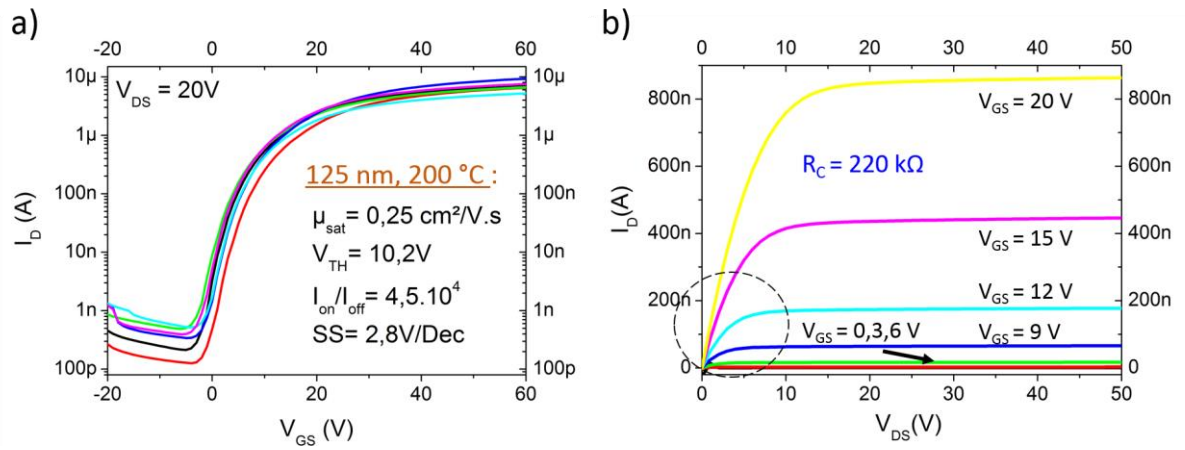


Figure 103 : Transistors contenant un film SCO de 125 nm recuit à 200°C pendant 10 minutes : a) caractéristiques de transfert à V_{DS} = 20V ; b) caractéristique de sortie – les paramètres électriques extraits sont moyennés sur 6 transistors.

D) Bilan

Dans ce travail, la structure des transistors imprimés a été étudiée afin de révéler la couche dictant les performances électriques. Nous avons, dans un premier temps, déterminé les paramètres expérimentaux contrôlant la morphologie et l'épaisseur de l'isolant imprimé. Changer les conditions d'impression et la formulation de l'encre nous a en effet permis d'obtenir des profils uniformes ou ondulés sur une importante gamme d'épaisseur. Nous avons ensuite démontré que les morphologies de l'électrode de grille et de l'isolant fabriqués par impression à jet d'encre ont un impact négligeable sur les performances des transistors. En effet, les profils non-uniformes, induits par l'effet « coffee ring », et souvent considérés comme un inconvénient, influence peu les caractéristiques électriques de transistors. Pour notre structure imprimée, l'injection de charges aux électrodes S/D est en fait le facteur clé pour la réalisation de transistors performants.

II) Travaux réalisés au ROEL

Les travaux effectués au Japon ont été réalisés sous la direction du professeur S. Tokito et H. Matsui dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire Tokito-Kumaki-Matsui qui fait partie du ROEL (Research center for Organic Electronics). Ce laboratoire est spécialisé dans le développement de transistors organiques fabriqués par impression. Les chercheurs de cette équipe ont développé une structure entièrement imprimée à l'exception de leur isolant, le parylène, qu'ils mettent en forme par dépôt chimique en phase vapeur (CVD, procédé sous vide). L'objectif principal durant ce projet a été de remplacer le parylène par la résine SU8 2000.5 afin d'obtenir un procédé de fabrication du transistor entièrement en solution. Ce projet s'inscrit bien dans la logique de transfert vers des techniques d'impression adoptée durant ma thèse. En parallèle, un deuxième objectif a été d'optimiser les transistors à base de parylène en utilisant les résultats obtenus à l'IETR sur la modification des électrodes source et drain. Les transistors ont finalement été intégrés dans des circuits élémentaires basses tensions tels que des portes logiques.

La première partie de ce sous chapitre sera destinée à la présentation des procédés de fabrication et caractérisations électriques. La deuxième partie exposera l'optimisation des transistors à base de parylène. Nous nous sommes essentiellement concentrés sur l'influence de l'interface semi-conducteur/électrodes drain-source sur les caractéristiques électriques du transistor. L'étude comparative des deux diélectriques sera présentée dans une troisième partie. Les isolants de grille ont été confrontés en termes de performance, de stabilité électrique et de stabilité à l'air. Finalement, la dernière partie sera dédiée aux résultats concernant les circuits logiques fabriqués à partir de transistors à base de parylène.

A) Procédé de fabrication et de caractérisation

La structure des transistors de type p fabriqués par impression est présentée en Figure 104. La géométrie est de type grille basse/contacts bas. Il s'agit d'un transistor dont la structure et les matériaux ont été optimisés par les chercheurs japonais du laboratoire ROEL. Leur choix s'est porté sur cette géométrie car le solvant de l'encre d'argent employée pour les électrodes drain et source est capable de pénétrer et d'endommager le semi-conducteur. Ainsi, une configuration contacts hauts est à proscrire.

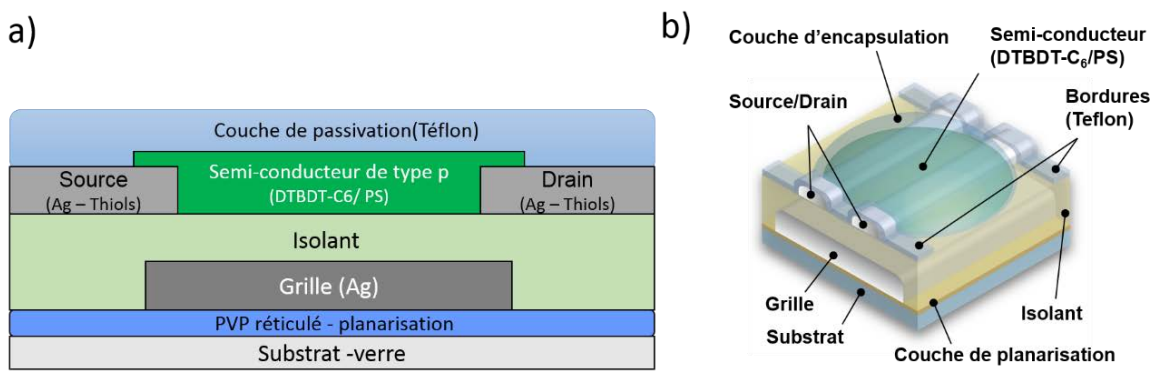


Figure 104 : Représentation schématique de la structure des OTFTs de type p en configuration grille basse/contacts bas en : a) coupe ; b) 3D

Par rapport à une structure classique (grille/isolant/drain-source/semi-conducteur), ce transistor comporte trois couches supplémentaires (cf. Figure 104, b) :

- Une couche de planarisation, déposée pour réduire la rugosité de surface du substrat et pour améliorer la mouillabilité de l'encre d'argent.
- Des bordures hydrophobes en téflon dont le but est de confiner et d'orienter le semi-conducteur sur le canal du transistor.
- Une couche d'encapsulation destinée à protéger le semi-conducteur des molécules d'oxygène et d'eau pouvant dégrader la structure du SCO ou piéger les porteurs de charges.

1. Procédés de fabrication

a) Couche de planarisation : poly(4-vinylphenol) réticulé déposé par spin coating

Le procédé de fabrication commence par le dépôt sur le substrat de verre d'une couche de planarisation par spin coating. La solution déposée est constituée de poly(4-vinylphenol) (PVP, Mw ~ 25000, Sigma Aldrich) et d'un agent réticulant, le poly(mélamine-*co*-formaldéhyde) (Mn ~ 432, Sigma Aldrich). Les deux polymères sont solubilisés séparément dans le propylène glycol monométhyl éther acétate à 10% en masse. La solution finale est obtenue par mélange équivolumique des deux solutions de polymères. Le mélange (200 µL) est ensuite déposé par spin coating à 2000 tours/minute (rpm) pendant 60 secondes avec une accélération de 500 rpm/s. Finalement, la réticulation de la couche est réalisée par recuit thermique à 150 °C pendant 1 heure. L'épaisseur de la couche résultante est égale à 250 nm.

b) Dépôt de l'électrode de grille par impression à jet d'encre

La deuxième étape du procédé est la réalisation de l'électrode de grille par impression à jet d'encre.

- Ejection

L'encre de nanoparticules d'argent utilisée est une solution commerciale spécialement formulée pour l'impression à jet d'encre (NPS-JL Harima Chemicals Inc, solvant tetradecane). Ainsi l'optimisation de l'éjection n'était pas nécessaire. Une éjection stable était obtenue pour une tension d'actuation de 24 V et une fréquence d'éjection de 1 kHz.

- Impression

Le design de la grille et du motif imprimé correspondant sont présentés sur la Figure 105 a) et b). La grille est imprimée avec une distance goutte à goutte égale à 60 µm. Durant l'impression, la température du substrat et de la tête d'impression sont respectivement fixées à 50 et 30°C. Finalement, le frittage des nanoparticules d'argent est effectué par recuit thermique à 120°C pendant 30 minutes à l'air ambiant. La Figure 105 c) montre le profil d'épaisseur optimisé de la grille qui présente un effet « coffee ring » assez prononcé.

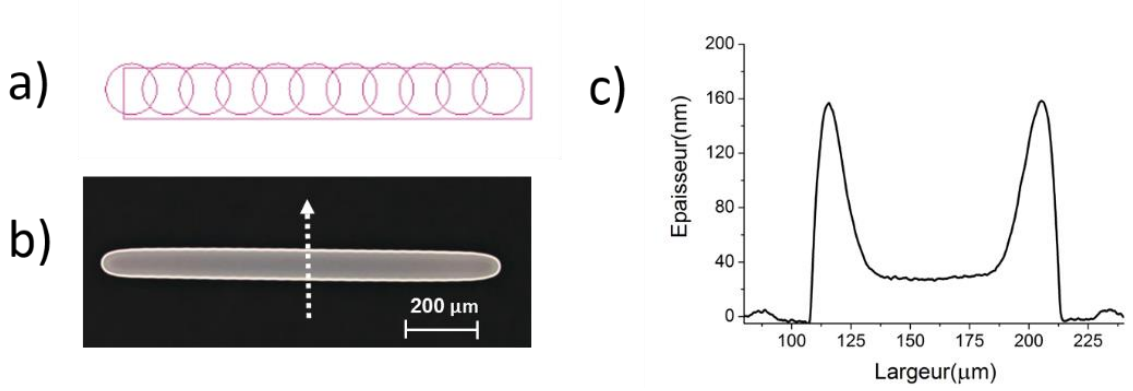


Figure 105 : a) Design pour l'impression de l'électrode de grille et b) ligne d'argent imprimée correspondante; c) profil d'épaisseur de la ligne d'argent imprimée réalisé selon la flèche en pointillé blanc.

c) Dépôt de l'isolant

La troisième étape est le dépôt de l'isolant sur la grille. Deux isolants différents ont été utilisés : le parylène C (diX-C, KISCO LTD) et la résine époxy SU8 2000.5 (Microchem). Dans les deux cas, l'isolant est déposé sur l'ensemble du dispositif et ne nécessite donc pas de définition de motifs.

- Cas du parylène C (130 nm)

Le poly(mono-chloro-para-xylylène), encore appelé parylène C, est un polymère semi-cristallin dont la formule chimique est représentée en Figure 106. Il possède une excellente imperméabilité aux gaz, une bonne résistance aux solvants et de bonnes propriétés diélectrique (ε_r = 3,15). La couche de parylène est fabriquée par un dépôt chimique en phase gazeuse (« Chemical Vapor Deposition », CVD) qui se déroule en trois étapes (Figure 106).

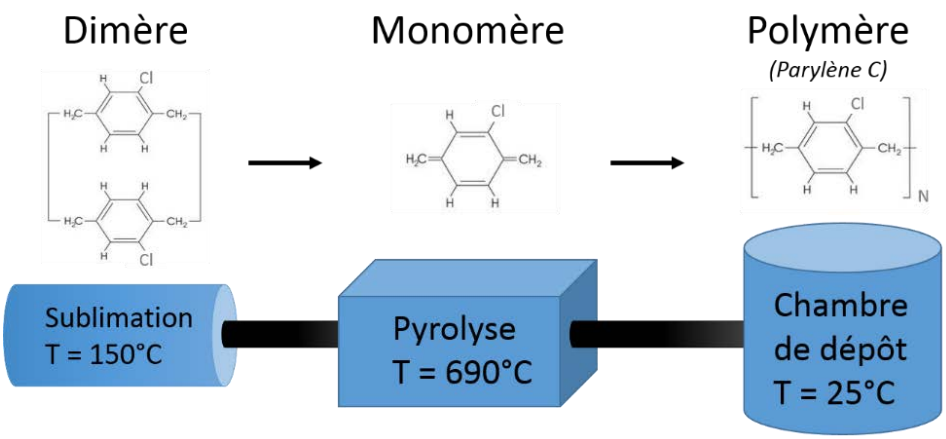


Figure 106 : Procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) du parylène C

Le précurseur utilisé au départ est un solide sous forme de poudre blanche (dimère). Ce dernier se transforme directement en phase gazeuse par sublimation à une température de 150°C et une pression de l'ordre du millibar. Les vapeurs de dimères transitent ensuite par une zone de pyrolyse à 690°C, permettant le clivage thermique des liaisons méthylène-méthylène et la formation de molécules monomères radicalaire très réactives. Les monomères gazeux pénètrent finalement dans la chambre de dépôt à température ambiante, s'adsorbent sur la surface et polymérisent spontanément. L'épaisseur du film du parylène C résultant varie linéairement avec la masse du dimère introduit au départ. Ainsi une masse initiale de dimère égale à 0,3 g conduit à la formation d'un film de 130 nm.

- Cas de la résine photosensible SU8 2000.5 (500 nm)

Le procédé de fabrication de la couche de SU8 2000.5 est similaire à celui décrit dans le chapitre 2 partie I), A), 3. La couche résultante possède une épaisseur de 500 nm.

d) Dépôt des électrodes drain et source par impression à jet d'encre

La quatrième étape est l'impression à jet d'encre des électrodes source et drain. L'encre employée ici est la même que pour l'électrode de grille. Cette encre est plus particulièrement

formulée pour la fabrication d'électrodes auto-alignées suivant la méthode décrite dans les travaux de Doggart et al. [211]. Durant cette étude, les transistors fabriqués possèdent des longueurs de canal allant de 2 à 35 µm pour une largeur de canal fixée à 800 µm.

- Pour les transistors à base de parylène, les conditions d'impression et de recuit des électrodes source et drain sont similaires à celles utilisées pour la grille.

- En ce qui concerne les dispositifs à base de SU8: par expérience de l'impression réalisée à l'IETR, un traitement UV-ozone d'une durée de 10 minutes était effectué avant l'impression pour améliorer la mouillabilité de l'encre d'argent sur la SU8. Nous verrons par la suite que ce traitement de surface n'est pas suffisant pour assurer l'intégrité des électrodes durant le procédé de fonctionnalisation (cf. modification drain/source).

e) Dépôt de bordures hydrophobes par impression pneumatique (printing dispenser)

L'impression pneumatique, présentée en Figure 107 a), est une technique d'impression additive, sans contact et à la demande. Ce procédé utilise un flux de gaz comprimé (azote dans notre cas) pour déposer un filament de solution à travers une aiguille de seringue. Les paramètres d'impression clés sont la pression et la durée de la décharge de gaz.

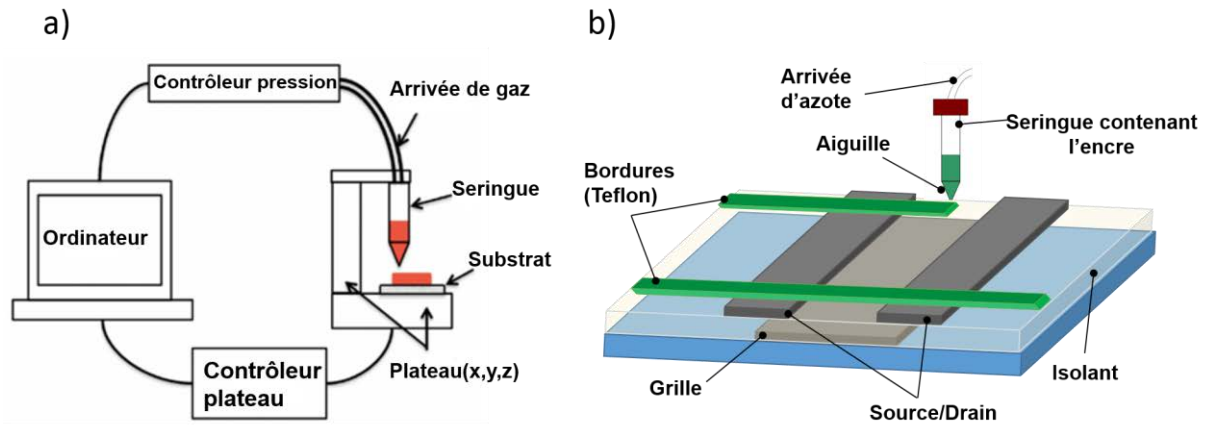


Figure 107 : a) Principe de fonctionnement de l'impression pneumatique – adaptée de [212] ; b) Dépôt de bordures en téflon par impression pneumatique.

La Figure 107 b) présente le procédé d'impression des bordures hydrophobes. La solution imprimée est composée d'un polymère fluoré amorphe (Teflon AF 1600, DuPont) solubilisé à 1% en masse dans le solvant fluorinert (FC-43, 3M Co.). L'impression est réalisée

perpendiculairement aux électrodes source et drain sur toute la longueur du dispositif avec une pression de 4 kPa et une température de plateau de 60°C. Les dispositifs sont laissés 15 minutes à l'air libre afin d'évaporer le solvant.

Le rôle majeur des bordures hydrophobes est de créer une zone de confinement pour l'impression du semi-conducteur. Ces bordures possèdent en effet une faible énergie de surface. En conséquence, l'encre semi-conductrice aura tendance à mouiller la zone comprise entre ces bordures. La distance entre les deux bordures délimite la largeur du canal (cf. Figure 112).

f) Modification chimique des électrodes drain et source

La modification de surface des électrodes d'argent se fait par l'intermédiaire de monocouches auto-assemblées (SAMs) dont le groupement d'accrochage est un thiol (-SH). Le greffage des électrodes d'argent imprimées est une méthode efficace pour faire varier le travail de sortie de l'électrode et diminuer la barrière d'injection entre le métal et le semi-conducteur [213]. Dans notre cas (SCO de type p), il est nécessaire de favoriser l'injection des trous. Ainsi le niveau de fermi de l'électrode doit être le plus proche possible du niveau HOMO du SCO. Ceci est possible en augmentant le travail de sortie de l'électrode Ag grâce à l'utilisation de SAMs contenant des atomes d'halogènes fortement électroattracteurs. Il est à noter que la fonctionnalisation peut aussi avoir un impact sur la morphologie du SCO. Trois thiols ont été étudiés (Figure 108) :

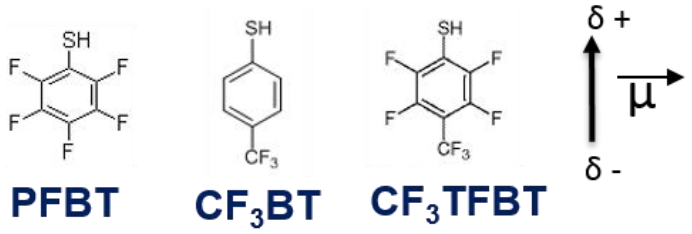


Figure 108 : Structure chimique des différentes molécules thiols employées pour fonctionnaliser les électrodes drain/source.

Le pentafluorobenzenethiol (TCI, 95%, PFBT), le 4-(trifluoromethyl)benzenethiol (TCI, 98%, CF_3BT) et le 2,3,5,6-tetrafluoro-4-(trifluoromethyl)benzenethiol (TCI, 97%, CF_3TFBT). Le protocole expérimental permettant la formation d'une monocouche auto assemblée est le suivant: Les dispositifs sont immergés dans une solution d'éthanol ou d'isopropanol concentrée à 30 mmol/L pendant 10 minutes. Suite au traitement, les substrats sont rincés abondamment au solvant de greffage puis séchés au flux d'azote. Pour cette concentration, un temps d'immersion de 10 minutes est suffisant pour une modification efficace des électrodes [175]. Le

dépôt du semi-conducteur est effectué immédiatement après cette fonctionnalisation (voir section suivante).

- Problème lié au traitement de surface

Pour les dispositifs à base de SU8, nous avons été confrontés à un problème de décollement des électrodes d'argent lors de l'immersion des substrats dans la solution de greffage (Figure 109, a). Cela révèle une mauvaise adhésion des électrodes source et drain sur la surface de SU8 traité à l'UV-ozone. Pour résoudre ce problème, un traitement plasma O_2 est réalisé sur la SU8 avant l'impression des électrodes source et drain. L'immersion des substrats dans la solution de greffage n'induit alors aucune modification des électrodes (Figure 109, b). Les conditions du traitement plasma O_2 sont les suivantes :
Puissance : 100 W ; débit de O_2 : 10 sscm/min ; durée du traitement : 30 secondes.

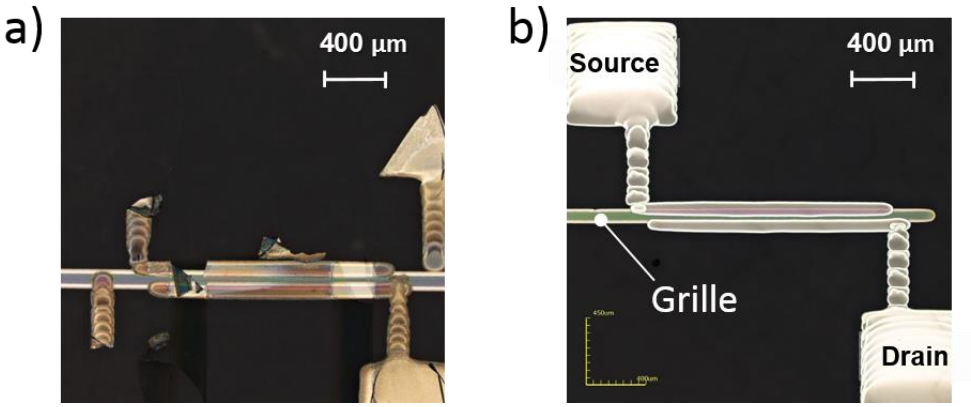


Figure 109 : Etat des électrodes drain et source après immersion dans le solvant de fonctionnalisation sur une surface de : a) SU8 traitée 10 minutes à l'UV-ozone ; b) SU8 traitée 30 secondes au plasma O_2

g) Dépôt du semi-conducteur par impression pneumatique

Le dépôt du semi-conducteur est effectué par impression pneumatique. L'encre semi-conductrice est constituée d'une solution de toluène contenant un mélange d'une molécule semi-conductrice, le DTBDT-C6 et d'un polymère isolant, le polystyrène (MW ≈ 280,000, Sigma-Aldrich) (Figure 110).

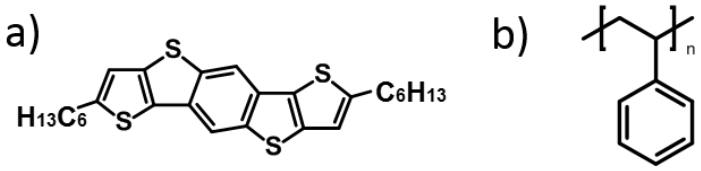


Figure 110 : Structure chimique des constituants de l'encre semi-conductrice : a) DTBDT-C6 ; b) polystyrène(PS)

Comparé au DTBDT-C_6 seul, cette formulation permet d'augmenter les performances du transistor en améliorant la morphologie du semi-conducteur au niveau des joints de grains [214]. La solution contient 0,9% massique en DTBDT-C_6 et 0,3% massique en polystyrène.

Une illustration du procédé d'impression est présentée en Figure 111 a). L'encre est déposée dans la zone de confinement définie par les bordures hydrophobes avec une pression de 1 kPa et une température de plateau de 60°C. L'impression est réalisée parallèlement aux électrodes source/drain sur une longueur égale à la distance entre les deux bordures en téflon. Le flux de solution, confiné par les bordures hydrophobes, s'oriente alors perpendiculairement aux électrodes et permet la croissance des cristaux du semi-conducteur dans la direction du canal (Figure 111, b). Après l'impression, les substrats sont recuits à 100°C pendant 15 minutes. L'épaisseur de la couche résultante est de 100 nm.

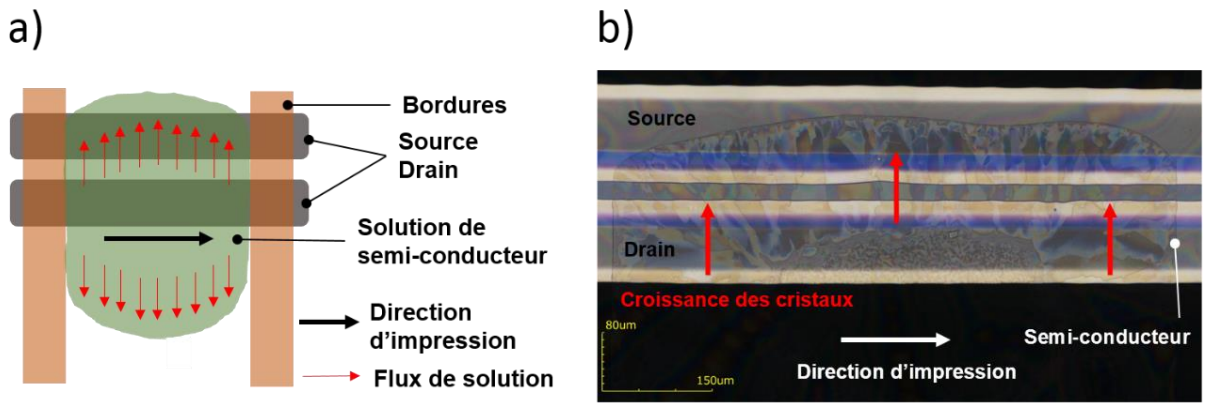


Figure 111 : a) illustration schématique du flux de l'encre semi-conductrice pendant l'impression – adapté de [215] ; b) image du semi-conducteur imprimé sur les source et drain – le flux de solution lors de l'impression aligne les cristaux dans la direction du canal

h) Dépôt de la couche d'encapsulation par impression pneumatique

La dernière étape de fabrication des transistors est l'impression d'une couche d'encapsulation recouvrant totalement le semi-conducteur. La solution d'encapsulation est similaire à celle employée pour la définition des bordures hydrophobes en téflon. L'impression pneumatique est alors réalisée de manière statique sur le semi-conducteur avec une pression de 6 kPa et une température de plateau de 60°C. Les solvants du SCO et de la couche d'encapsulation sont orthogonaux, autorisant ainsi l'impression du téflon sur le SCO. Les dispositifs sont laissés en boite à gant pendant 3 heures pour laisser le solvant s'évaporer. La Figure 112 montre une vue d'ensemble du transistor après la dernière étape de fabrication.

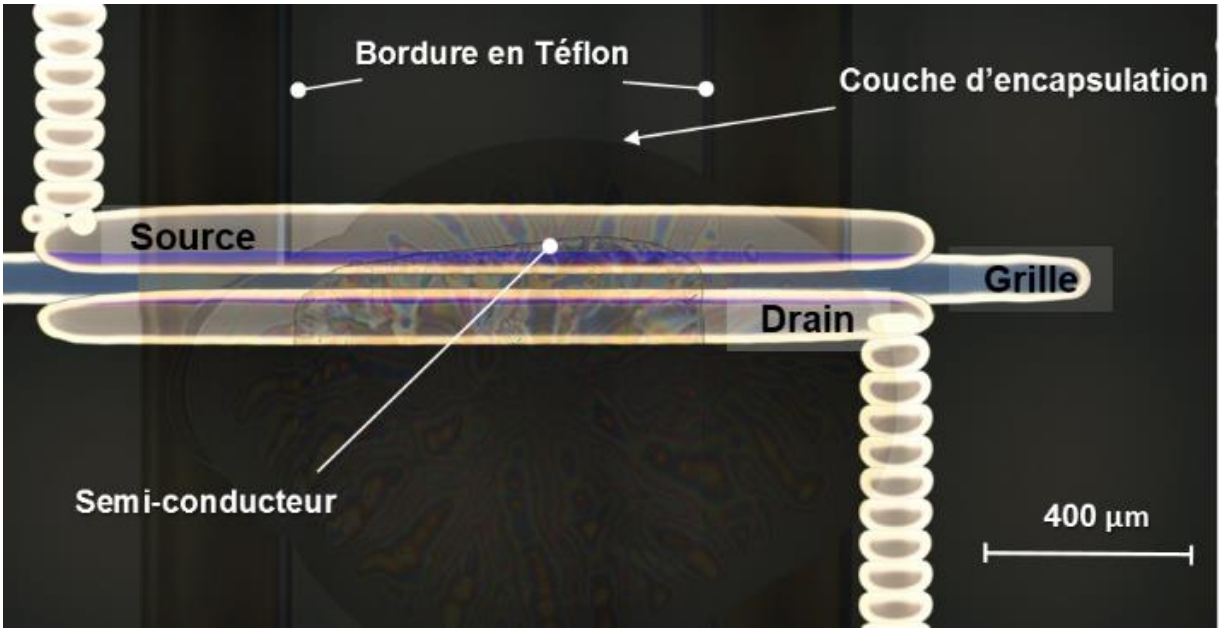


Figure 112 : Vue d'ensemble du transistor à base de parylène après l'étape d'encapsulation.

2. Équipement de fabrication et de caractérisation

- Fabrication :

-Impression à jet d'encre : imprimante Fujifilm Dimatix, modèle DMP2831.
-Impression pneumatique : imprimante MUSASHI Engineering, Image Master 350 PC.
-Déposition du parylène C : système de déposition sous vide PDS 2010 LABCOTER 2 (Specialty Coating Systems)

- Caractérisations électriques :

L'ensemble des caractérisations électriques ont été effectuées dans le noir avec un analyseur Keithley 4200-SCS dans une boîte à gants sous atmosphère inerte. Les mesures des caractéristiques de transfert et de sortie sont réalisées pour évaluer les performances des transistors. L'analyse de la stabilité électrique est effectuée par des mesures d'hystérésis et de courant I_D sous polarisation constante.

Les mesures d'épaisseurs ont, quant à elles, été réalisées avec un profilomètre mécaniques Bruker Dektak XT.

B) Optimisation des transistors à base de parylène

L'objectif de cette étude était d'optimiser les transistors à base parylène en exploitant les

résultats obtenus à l'IETR sur la modification de l'interface semi-conducteur/électrode. En effet, nous avons vu précédemment que la modification des électrodes source et drain à une forte incidence sur les performances, la stabilité électrique et l'uniformité du transistor. Ainsi, nous avons décidé d'étudier plus en détail la modification des électrodes et son impact sur les caractéristiques électriques des transistors. L'étude est divisée en deux parties : la première section examine l'influence de différentes molécules thiols alors que la deuxième section considère l'effet du solvant utilisé lors de la fonctionnalisation.

1. Effet de la molécule thiol employée

La Figure 113 b) montre les différentes molécules utilisées pour la fonctionnalisation des électrodes source et drain. Ici, la modification des électrodes a été réalisée dans l'isopropanol. Le but premier de cette fonctionnalisation est de changer le travail de sortie des électrodes pour diminuer la barrière d'injection à l'interface SCO/électrodes. La question est de savoir si, comme pour les transistors à base de C_{60}, cela influe aussi sur la morphologie du SCO et les paramètres qui peuvent y être associés (stabilité électrique, SS et ΔV_{HYST}).

La Figure 114 présente les caractéristiques de transfert pour les électrodes sources et drain modifiés avec le PFBT, le CF3TFBT et le CF3BT. Les paramètres électriques extraits en régime linéaire sont regroupés dans le Tableau 21.

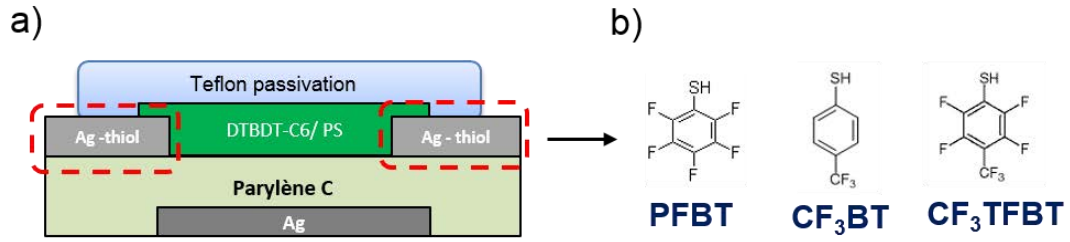


Figure 113 : a) structure simplifiée des transistors de géométrie grille basse/contacts bas ; b) Structures chimiques des molécules thiols utilisées pour modifier les électrodes sources et drain.

La principale différence pour les trois fonctionnalisations se situe au niveau de la mobilité à effet de champ. Sur les caractéristiques de transfert, cela se traduit par différentes valeurs de I_D dans le régime passant (I_{DON}). Les électrodes Ag-CF_3BT, Ag-CF_3TFBT et Ag-PFBT montrent respectivement des mobilités linéaires égales à 0,66, 0,71 et 0,83 cm^2/V.s. La mobilité à effet de champ extraite est la mobilité du dispositif qui prend en compte le transport de charges dans le semi-conducteur et l'injection aux électrodes. Pour dissocier les deux effets, il est nécessaire de regarder la résistance de contact. L'augmentation de la mobilité d'un échantillon à l'autre

est associée à une diminution de R_C. La chute de potentiel induite par R_C diminue du CF_3BT au PFBT et il est donc logique que la mobilité du dispositif suive cette évolution. L'amélioration de la mobilité peut donc être attribuée à une meilleure injection aux électrodes plutôt qu'à un changement dans le transport de charges.

La résistance de contact dépend d'un part de la barrière d'énergie à l'interface et d'autre part de la morphologie du semi-conducteur dans la région des contacts. Afin de connaitre la contribution prédominante, on peut considérer l'impact de la fonctionnalisation sur la stabilité électrique et sur la morphologie.

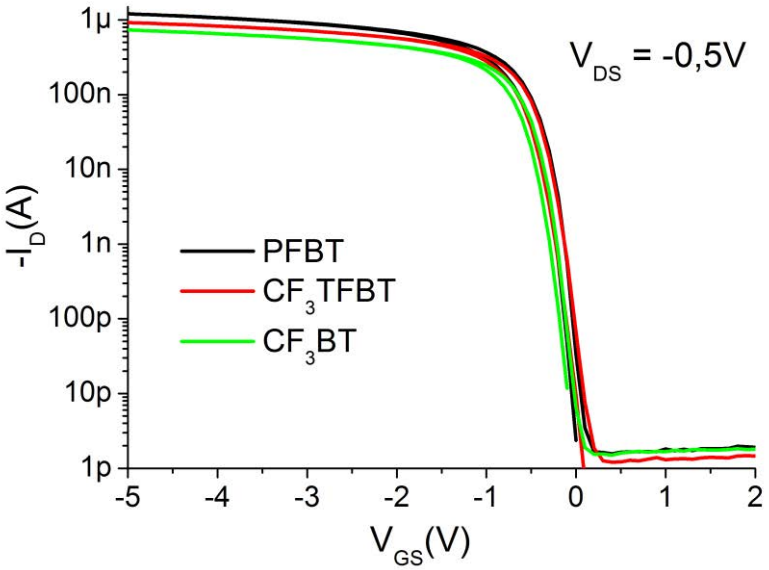


Figure 114 : Caractéristiques de transfert avec hystérésis à V_{DS}= -0,5V pour les différentes fonctionnalisations - la dimension est similaire pour chaque transistors : W/L = 800µm/12µm

Thiol	V_{TH} (V)	V_{ON} (V)	ΔV_{HYST} (V)	SS (V/dec)	I_{on}/I_{off} -	I_G a) (pA)	Rc b) (kΩ)	μ_{lin} (cm^2/V.s)	μ_{sat} c) (cm^2/V.s)
PFBT	-0,41	0	-0,15	0,1	8.10^5	3	11	0,83	1,1
CF_3TFBT	-0,46	0	-0,15	0,1	$6,7.10^5$	3,5	18	0,71	1,05
CF_3BT	-0,44	-0.05	-0,12	0,11	$4,5.10^5$	4	23,5	0,66	1.04

Tableau 21 : paramètres électriques moyens des transistors pour les trois molécules thiols en régime linéaire à V_{DS} =- 0,5 - a) Valeur de I_G pour V_{GS} = -5V; b) Résistances de contact calculées à V_{GS} = -3V par VTM et TLM ; c) en régime saturé à V_{DS}= -5V

Contrairement à ce qui a été observé pour les transistors à base de C_{60} évaporé, la nature de la molécule thiol employée n'a pas d'influence sur la tension de seuil, l'hystérésis et la pente sous le seuil. En outre, la stabilité électrique présentée en Figure 115 ne varie pas significativement d'une électrode modifiée à l'autre. Pour les transistors fabriqués par photolithographie et évaporation, l'amélioration de la stabilité électrique et des paramètres liés à la présence de

défauts (SS, ΔV_{HYST}) avait été attribuée à une évolution de la morphologie du SCO induite par la modification des contacts. Les différences observées dans le cas présent peuvent être expliquées par un procédé de dépôt du semi-conducteur complétement différent. La Figure 116 présente le principe de formation des couches semi-conductrice déposées par évaporation (a) et par impression pneumatique (b).

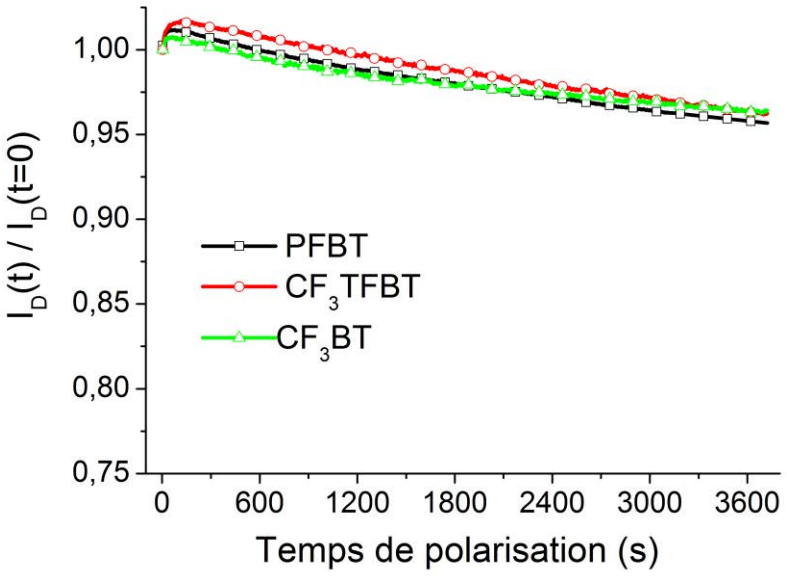


Figure 115 : Décroissance temporelle du courant de drain pour des transistors fonctionnalisés avec différentes molécules thiol. La polarisation constante est effectuée à V_{DS} = -0,5V et à V_{GS} = -5V pendant 3600 secondes – dimensions des transistors : W/L = 800µm/12µm

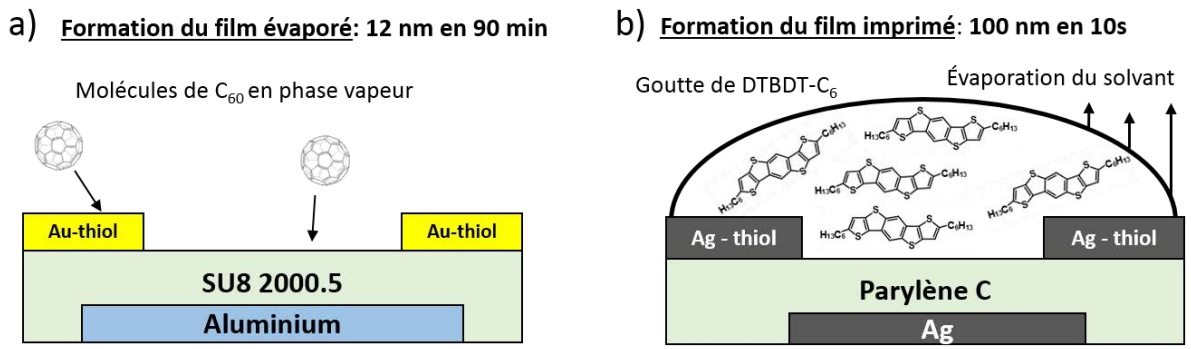


Figure 116 : Mécanisme de formation de la couche semi-conductrice déposé par a) évaporation - OTFT fabriqué par photolithographie ; b) impression pneumatique

Lors de l'évaporation, les molécules de semi-conducteur en phase vapeur arrivent lentement sur les électrodes et l'organisation de celles-ci va être fortement influencée par l'énergie de surface du thiol. Ainsi, chaque thiol mène à une morphologie différente probablement à cause

de processus de germination/croissance dissimilaires.

Pour le semi-conducteur imprimé, le film se forme par évaporation rapide du solvant et le procédé de séparation de phase est influencé par les interactions solvant-molécules et molécules-molécules. En outre, le processus de cristallisation est probablement aussi gouverné par les flux de solution induits lors de l'impression [215] (cf. dépôt SCO par impression) . La taille moyenne des domaines cristallins (~ 50 µm), déterminés au microscope polarisé, est similaire à ce que l'on se trouve sur le parylène ou sur les différentes électrodes fonctionnalisées. Ainsi, la cristallisation rapide (< 10 secondes) et orientée par voie liquide rend probablement la morphologie du SCO peu sensible aux énergies de surface. Cela expliquerait certainement pourquoi la stabilité électrique et les paramètres liés à la présence de défauts (SS, ΔV_{HYST}) ne varient pas en fonction des molécules thiols. Pour une taille de cristaux similaire, la densité de défauts associée aux joints de grains ne diffère pas significativement d'où une stabilité électrique équivalente.

L'évolution de la résistance de contact pour les différents thiols serait donc plus d'origine dipolaire que morphologique.

2. Effet du solvant

Dans cette partie, l'influence du solvant de fonctionnalisation sur les caractéristiques électriques du transistor a été étudiée. Les effets du solvant sur la cinétique et le mécanisme d'auto-assemblage sont encore mal compris [216] et la qualité de la monocouche résultante dépend du solvant utilisé. Un mauvais choix de solvant peut engendrer une monocouche désorganisée présentant une grande quantité de défauts [174]. La qualité de l'interface SCO/ électrode (S/D) et l'efficacité de l'injection de charges vont donc probablement être influencées par le solvant.

La modification des électrodes a été effectuée avec la molécule de PFBT dans deux solvants différents : l'éthanol et l'isopropanol. Les transistors ont ensuite été caractérisés en matière de performances et de stabilité électrique.

La Figure 117 expose les courbes de transfert en régime saturé obtenues pour les deux solvants. Les paramètres électriques extraits en régime linéaire sont rassemblés dans le Tableau 22. Il est intéressant de remarquer que le solvant à une forte incidence sur les performances du transistor, notamment sur I_{DON}, sur la mobilité à effet de champ et sur l'hystérésis. L'utilisation de l'éthanol comme solvant de fonctionnalisation induit une diminution de la mobilité à effet de champ de plus d'un ordre de grandeur. Cette réduction de mobilité est corrélée à une

augmentation de la résistance de contact et peut donc être attribuée à une injection de charges moins efficace à l'interface électrode Ag–PFBT/SCO. Comme indiqué précédemment, un solvant inadéquat peut engendrer une monocouche ayant une densité de défauts considérable. Or, il a été rapporté qu'une monocouche défectueuse peut contribuer au changement du travail de sortie de l'électrode d'une manière imprévisible [217]. Ainsi, la différence de résistance de contact observée pourrait provenir d'une variation de la barrière d'énergie à l'interface Ag-PFBT/SCO.

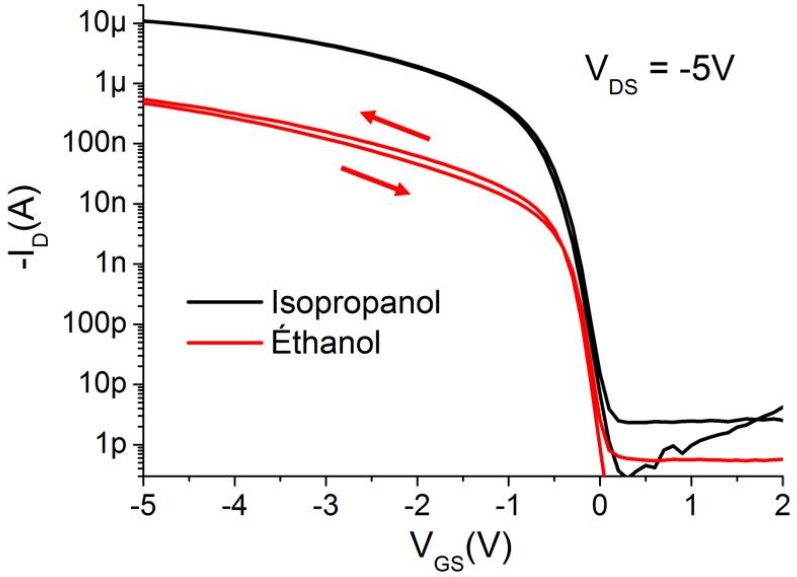


Figure 117 : caractéristiques de transfert avec hystérésis réalisées à V_{DS} = 5V pour des transistors fonctionnalisés avec du PFBT dans l'isopropanol et l'éthanol- dimension des transistors : W/L = 800µm/12µm pour l'isopropanol et W/L = 800µm/23µm pour l'éthanol

Solvant	V_{TH} (V)	V_{ON} (V)	ΔV_{HYST} (V)	SS (V/dec)	I_G a) (pA)	Rc b) (kΩ)	ΔR_c c) %	μ_{lin} $cm^2/V.s$	μ_{sat} d) $cm^2/V.s$
Isopropanol	-0,41	0,1	-0,15	0,1	3	11	13	0,83	1,1
Éthanol	-0,37	0,1	0,25	0,1	2,7	96	72	0,037	0,09

Tableau 22 : paramètres électriques moyen des transistors pour les deux solvants en régime linéaire à V_{DS} =-0,5V - a) Courant de grille I_G pour V_{GS} = -5V; b) Résistance de contact calculé à V_{GS} = -3V par VTM et TLM ;c) variation de la résistance de contact avant et après stress électrique ; d) Mobilité en régime saturé à V_{DS}= -5V

La présence d'une mauvaise interface électrode/SCO pour les transistors fonctionnalisés dans l'éthanol peut être corroborée par l'apparition d'une hystérésis de nature différente. Pour l'isopropanol, l'hystérésis inverse est provoquée par la polarisation lente du parylène. Pour l'éthanol, on observe l'apparition d'une hystérésis « classique » après le seuil, présentant un courant I_D plus faible au balayage retour. L'hystérésis est dans ce cas associée à un piégeage de

charges probablement situé à l'interface Ag-PFBT/SCO. Cela semble cohérent avec les mesures de stabilité électrique présentées en Figure 118. Les transistors fonctionnalisés dans l'isopropanol et l'éthanol montrent respectivement une dégradation du courant initial de drain de 4 et 36%. La variation de la résistance de contact ΔR_c durant le stress électrique est reportée dans le Tableau 22. Comme observé dans le cas des transistors à base de C_{60}, une réduction de ΔR_c est corrélée avec une amélioration de stabilité électrique. L'augmentation de la résistance de contact durant le stress électrique met en évidence une dégradation de l'injection de charges, certainement provoquée par une accumulation de charges piégées à l'interface métal/SCO. Ainsi une plus grande variation de la résistance de contact pour l'éthanol suggère une densité de défauts supérieure au niveau des contacts.

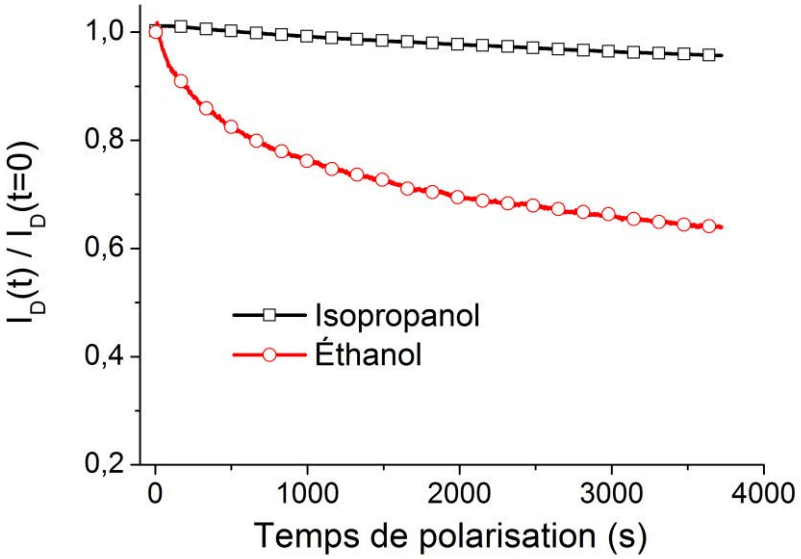


Figure 118 : Décroissance temporelle du courant de drain pour des transistors fonctionnalisés avec du PFBT dans l'isopropanol et l'éthanol. La polarisation constante est effectuée à V_{DS} = -0,5V et à V_{GS} = -5V pendant 3600s.

3. Bilan

Dans le cas des transistors à base de C_{60}, nous avions vu que le choix de la molécule thiols avait un impact sur la morphologie du SCO et donc sur la stabilité électrique du transistor. Ici, la morphologie du SCO ne varie pas en raison d'un procédé de dépôt du SCO radicalement différent. En conséquence, la stabilité électrique ne dépend pas du thiol utilisé et on peut supposer que l'évolution de la résistance de contact provient essentiellement de la barrière d'énergie à l'interface SCO/électrode (origine dipolaire).

La deuxième partie a consisté à évaluer l'effet du solvant de fonctionnalisation des électrodes

sur les caractéristiques électriques des transistors. Comparé à l'isopropanol, l'éthanol induit une augmentation de la résistance de contact d'un facteur 10 dégradant ainsi la mobilité à effet de champ. Plus important encore, l'utilisation de l'éthanol induit une dégradation de la stabilité électrique. Ces différences ont été attribuées à une interface électrode/SCO présentant une quantité de défauts supérieure pour l'éthanol. Cet exemple illustre une fois de plus l'influence de l'interface métal/SCO sur la stabilité électrique, gouvernée dans ce cas par la qualité de la monocouche de thiols. Le couple isopropanol/PFBT a été retenu pour réaliser les autres expériences car il présente les meilleures caractéristiques électriques.

C) Vers un transistor entièrement fabriqué par des procédés en solution

Les transistors étudiés dans cette partie ont été fabriqués selon la procédure décrite précédemment. La fonctionnalisation des électrodes source et drain a été réalisée dans l'isopropanol avec la molécule thiol PFBT.

Le but ici était de s'affranchir du procédé sous vide (CVD du parylène) pour avoir finalement un procédé entièrement à base de solution. Remplacer le parylène par l'isolant SU8 2000.5 offre la perspective d'un transistor fabriqué uniquement par des techniques d'impression. En effet, la résine SU8 2000.5 déposée ici par spin-coating est une encre compatible avec l'impression à jet d'encre. Les propriétés diélectriques du parylène et de la SU8 sont présentées dans le Tableau 23. Les valeurs de capacité surfacique présentées ici sont théoriques (calculées) et ont été utilisées pour le calcul de la mobilité à effet de champ des transistors. La différence de capacité surfacique entre les deux isolants provient essentiellement des épaisseurs employées.

Isolant	εo F/cm	εr -	Epaisseur (nm)	Ci (nF/cm^2)
Parylène C	8,85 .10^{14}	3,15 [218]	130	21,1
SU8 2000.5	8,85 .10^{14}	2,75 [161]	500	4,87

Tableau 23 : Propriétés diélectriques des isolants parylène C et SU8 – C_i représente la capacité surfacique de l'isolant, ε_r la permittivité relative de l'isolant et ε_o la permittivité du vide

L'étude comparative des deux isolants incorporés dans une structure transistor est divisée en trois parties. Les transistors à base de SU8 2000.5 et de parylène C sont, tout d'abord, comparés en termes de performances puis de stabilité électrique. Une des exigences du laboratoire était d'obtenir un transistor dont les caractéristiques électriques ne varient pas significativement

lorsqu'il est exposé à l'air. Ainsi, la dernière partie sera dédiée à l'étude de la stabilité à l'air des transistors.

1. Performances électriques

Les Figure 119 et Figure 120 montrent les caractéristiques de transfert et de sortie obtenues pour les deux types de transistors. Les paramètres électriques sont regroupés dans le Tableau 24 et ont été extrait en régime linéaire à V_{DS} = -0,5V.

- Allure des caractéristiques de transfert (Figure 119)

Pour la courbe des transistors à base de parylène, un élément remarquable est la présence d'une hystérésis inverse. Cet effet est souvent associé à une polarisation lente du diélectrique [219]. Lorsqu'une tension de grille est appliquée, les dipôles présents dans le parylène (liaison carbone-chlore) s'alignent sous l'effet du champ électrique. Lors du balayage retour, ces dipôles restent orientés empêchant ainsi de diminuer la polarisation du parylène (capacité plus élevée au retour). Le champ électrique supplémentaire engendré augmente la quantité de charges accumulée au retour et mène à un courant de drain I_D plus élevé.

Pour les dispositifs à base de SU8, la courbe expérimentale présente un léger épaulement (double pente) caractéristique d'un phénomène de « canal arrière » ou de dopage du SCO. L'origine de cette double pente sera expliquée en détail dans le paragraphe dédié à la stabilité des transistors dans l'air.

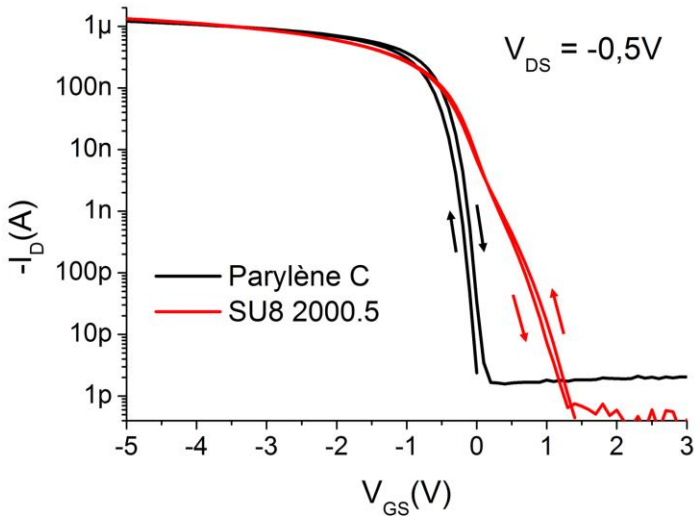


Figure 119 : Caractéristiques de transfert avec hystérésis à V_{DS} = - 0,5V pour les transistors à base de parylène C (W/L = 800 µm/12 µm) et de SU8 2000.5 (W/L = 800 µm/6 µm)

Isolant	V_{TH} (V)	V_{ON} (V)	ΔV_{HYST} (V)	SS (V/dec)	I_{on}/I_{off} -	I_G a) (pA)	R_C b) (kΩ)	μ_{lin} (cm^2/V.s)	μ_{sat} c) (cm^2/V.s)
Parylène C	-0,41	0	-0,15	0,1	$8{,}0.10^5$	3	11	0,83	1,1
SU8 2000.5	-0,3	1,6	0,1	0,33	$2{,}4.10^6$	1,6	10,5	1	1,41

Tableau 24 : paramètres électriques moyens des transistors pour les deux isolants en régime linéaire à V_{DS} = -0,5V - a) Courant de grille I_G pour un champ électrique de - 20 V/µm ; b) Résistances de contact calculées à V_{GS} = -3V par VTM et TLM ; c) en régime saturé à V_{DS}= -5V

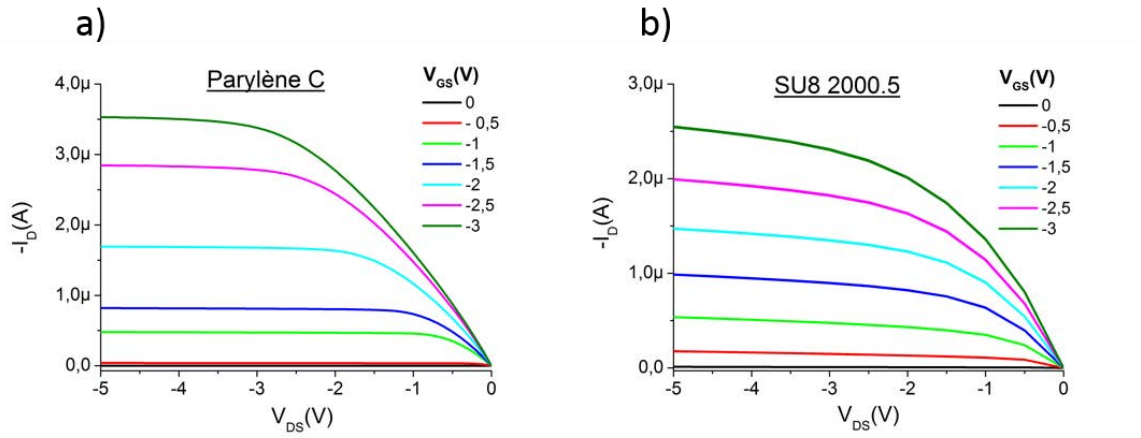


Figure 120 : Caractéristiques de sortie pour les transistors à base de : a) Parylène – dimensions W/L = 800µm/12µm ; b) SU8 – dimensions W/L = 800µm/6µm

- Comparaison des deux isolants :

La première constatation est que le courant de fuite I_G traversant le parylène pour un champ électrique donné est presque deux fois plus important que pour la SU8. Cependant, cela n'a pas d'incidence significative sur la compétition entre le courant de drain et de grille. En effet, le rapport I_D/I_G est de l'ordre de 10^6 dans les deux cas.

Si l'on compare les caractéristiques de transfert, les différences les plus marquantes se situent au niveau de la pente sous le seuil (SS) et de la tension de démarrage (V_{ON}). L'équation (42) nous donne la formule de la pente sous le seuil. Elle dépend, d'une part, de la capacité surfacique de l'isolant (C_i) et, d'autre part, de la densité de pièges à l'interface isolant/SCO et dans le volume du SCO (N_{trap}).

$$SS = \frac{kTln(10)}{e}\left(1 + \frac{e^2}{C_i}N_{trap}\right) \qquad (43)$$

Le parylène possède une capacité surfacique supérieure à celle de la SU8, participant ainsi à la réduction de SS. Pour savoir si N_{trap} contribue aussi au changement de la pente sous le seuil, il suffit d'introduire C_i et SS dans l'équation ci-dessus. On obtient $N_{trap} = 1{,}4.10^{11}/cm^2$ pour la SU8 et $9{,}3.10^{10}$ /cm^2 pour le parylène, preuve que la diminution de SS pour le parylène est le résultat d'une capacité surfacique plus élevé combinée à d'une densité de pièges plus faible.

Deux raisons peuvent être avancées pour expliquer une densité de pièges supérieure dans le cas des transistors à base de SU8 :

- Premièrement, un changement de morphologie du SCO induit par des énergies de surface différentes pour chaque isolant. Cependant, la tailles des cristaux (~ 50 µm) observé au microscope polarisé ne dépend pas de l'isolant et la quantité de défauts associée aux joints de grains est probablement inchangée.

- Deuxièmement, une mauvaise interface isolant/SCO due au traitement plasma O_2 appliqué à la couche de SU8 avant l'impression des électrodes de source et drain. En effet, l'augmentation de la rugosité et la formation de liaisons carbone-oxygène [166] induite par ce traitement, peuvent être à l'origine de pièges d'interface.

La deuxième hypothèse semble être cohérente avec l'évolution de V_{on}. En effet, la tension de démarrage peut être approximée au potentiel de bande plate (V_{FB}) [81], qui représente la tension à partir de laquelle les trous commencent à s'accumuler dans le canal. On a :

$$V_{FB} = \frac{W_{Grille} - W_{SCO}}{e} - \frac{Q_i}{C_i} \quad (44)$$

Avec W_{Grille} et W_{SCO} respectivement les travaux de sortie de la grille et du SCO, Q_i la densité de charges à l'interface SCO/isolant et C_i la capacité surfacique de l'isolant. Le premier terme de l'équation (36), lié au SCO et à la grille, ne varie pas d'un isolant à l'autre. Ainsi, la différence de V_{on} entre la SU8 et le parylène vient sûrement de l'existence de charges négatives fixes à l'interface SU8/SCO, provoquée par le traitement plasma O_2. La différence de potentiel résultant de la présence de ces charges ($\Delta V = -Q_i/C_i$) serait positive et induirait l'accumulation de trous pour des valeurs de $V_{GS} > 0$ plus élevées. En d'autres termes, les charges négatives écrantent la tension positive de grille et diminuent la tension ressentie par le SCO.

Par ailleurs, les deux dispositifs possèdent un régime linéaire et saturé bien distingués (Figure 120). Pour les deux isolants, la linéarité sur les caractéristiques de sortie aux faibles tensions V_{DS} indique une bonne injection de charges aux électrodes et des résistances de contact (R_C) négligeable par rapport à la résistance du canal. Les deux types de transistors possèdent la même interface OSC/électrode source et drain et il est donc logique qu'ils montrent des résistances de contact équivalentes (Tableau 24). La différence de mobilité à effet de champ est donc uniquement liée au diélectrique. Malgré une densité de défauts d'interface plus élevée, la couche isolante de SU8 induit une mobilité à effet de champ plus importante. On peut donc

supposer que l'aptitude de la couche SU8 à générer une densité plus importante de porteurs est meilleure. Contrairement à ce qui a été observé pour les transistors à base de C_{60} (cf. Chapitre 2, partie II) B) 1. c), la mobilité saturée ne présente pas de dépendance avec le champ électrique transversal (effet Poole Frenkel). En effet, l'augmentation de la tension V_{DS} (à L constant) ou la diminution de L (à V_{DS} constant) n'engendrent pas une amélioration de la mobilité saturée. Une conduction de type Poole Frenkel n'est donc pas observée probablement parce que le semi-conducteur (DTBDT-C_6) possède des tailles de cristaux plus importantes et donc peu de défauts.

2. Stabilité électrique

La stabilité électrique des transistors a été évaluée en réalisant une polarisation continue pendant 1 heure à V_{DS} = -0,5V et V_{GS} = -5V. La Figure 121 présente l'évolution normalisée du courant de drain au cours du temps pour les différents transistors. Lorsque le parylène est remplacé par la SU8 2000.5, la stabilité du transistor diminue avec une dégradation du courant initial passant de 4 à 14%.

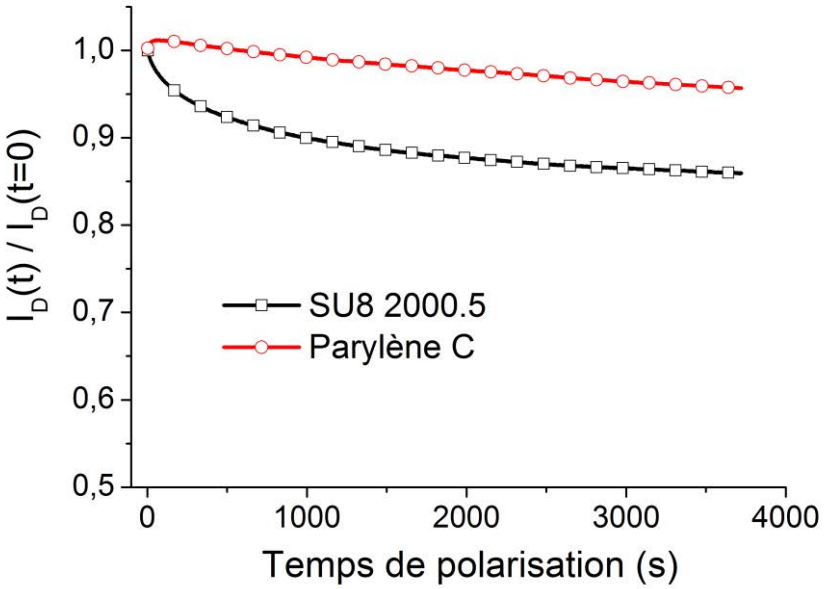


Figure 121 : Décroissance temporelle du courant de drain sous polarisation constante à V_{DS} = -0,5V et à V_{GS} = -5V pendant 3600s – dimensions des transistors : SU8 2000.5 (W/L = 800µm/6µm) et parylène C (W/L = 800µm/12µm)

Comme indiqué précédemment, la nature de l'isolant ne semble pas avoir d'influence sur la morphologie du SCO et celle-ci ne serait donc pas à l'origine de la diminution de stabilité observée pour la SU8. En conséquence, la différence de stabilité est probablement due à une combinaison de deux phénomènes : Le premier phénomène venant à l'esprit serait un piégeage

de charges plus important à l'interface SU8/SCO ou dans le SCO. En effet, la densité de défauts déterminée à l'aide de la pente sous le seuil indique une quantité de pièges plus importante dans les transistors à base de SU8. Deuxièmement, plusieurs études ont rapporté un effet de l'alignement des dipôles du parylène sur la stabilité électrique [220, 113]. L'alignement des dipôles C-Cl pendant l'application prolongée d'une tension V_{GS} conduit à une augmentation de la capacité du parylène C. Ainsi, pour une même valeur de tension V_{GS}, l'isolant est capable d'induire un plus grand nombre de porteurs dans le semi-conducteur. Cet effet peut être observé au début de la courbe du parylène qui présente une augmentation du courant durant les cent premières secondes. Cette explication est cohérente avec le phénomène d'hystérésis inverse observé sur la caractéristique de transfert (Figure 119). Ainsi, pour le parylène, la décroissance du courant de drain serait une compétition entre un piégeage et une accumulation supplémentaire de charges induite par la polarisation prolongée.

3. Comportement des transistors exposés à l'air

La stabilité à l'air des transistors a été estimée en effectuant une mesure de transfert dans l'azote puis dans l'air. Un temps d'attente préalable de 6 heures a été appliqué avant la prise de mesure pour atteindre l'équilibre. La Figure 123 présente les caractéristiques de transfert en régime saturé dans l'azote ou dans l'air pour les transistors à base de parylène C (a) et de SU8 2000.5 (b). Pour les dispositifs contenant du parylène, les caractéristiques électriques restent inchangées. Pour la durée considérée, il semble donc que (Figure 122, a) : I) la couche de passivation en téflon est efficace pour isoler les transistors de l'air et que II) la couche de parylène est imperméable à l'air.

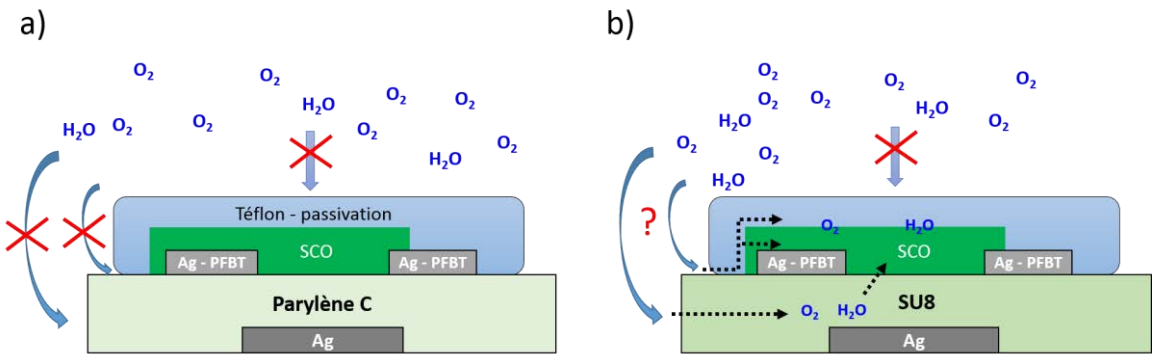


Figure 122 : Processus probable de diffusion des molécules d'air à l'intérieur des dispositifs : a) pour le parylène, pas de pénétration de l'air ; b) pour la SU8, la diffusion de l'air peut se faire à l'interface passivation/SCO ou à travers la SU8

Pour les transistors à base de SU8, la courbe de transfert est grandement affectée (Figure 123, b). On observe principalement un décalage de la tension de seuil vers les valeurs positives, l'apparition d'une hystérésis et d'un phénomène de double pente. La comparaison des paramètres électriques extraits dans l'azote et l'air est présentée dans le Tableau 25. Lorsque les dispositifs sont remis dans une atmosphère inerte, les caractéristiques électriques reviennent à la normale. Cela indique un phénomène réversible, qui peut probablement être attribué à la diffusion latérale de l'air dans la couche de SU8 ou à l'interface passivation/SCO (Figure 122, b).

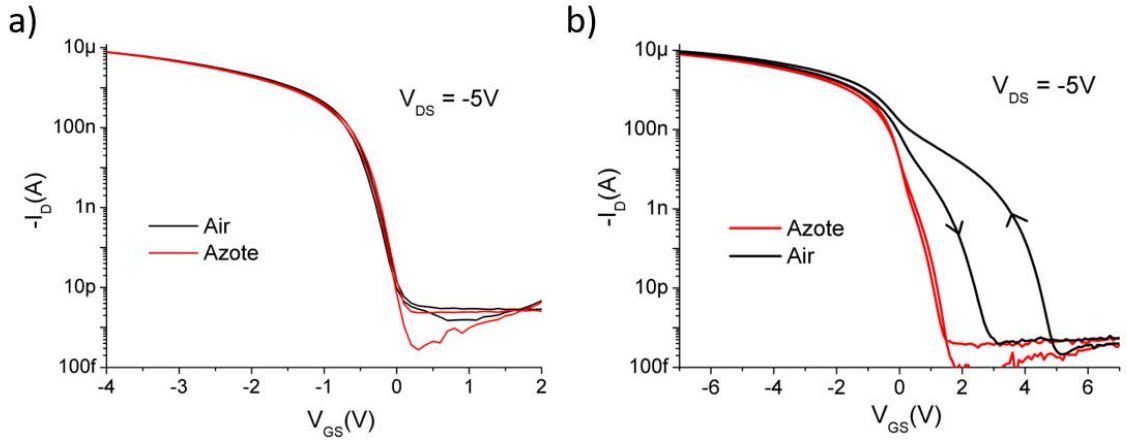


Figure 123 : caractéristiques de transfert avec hystérésis réalisées à V_{DS} = -5V dans l'air et dans l'azote pour les transistors à base de : a) parylène C (W/L = 800µm/12µm) ; b) SU8 2000.5 (W/L = 800µm/6µm) – Les dispositifs sont laissés dans l'azote ou dans l'air 6 heures avant de prendre la mesure.

Le phénomène de double pente observé pour l'isolant SU8 peut avoir deux origines :

- Premièrement, cette double pente est caractéristique d'un effet de « canal arrière » observé dans les transistors à base de silicium [221]. Dans ce cas, cet effet serait dû à la contamination de la face supérieure du SCO par des espèces ioniques ou des molécules d'oxygènes/d'eau présentent dans l'air. Les charges négatives engendrées à l'interface SCO/passivation induirait alors une accumulation de trous dans le SCO et la formation d'un second canal. L'apparition de ce canal, correspondrait à la première pente observée (+5V).

- Une autre hypothèse avancée dans la littérature pour expliquer le phénomène de double pente est un effet de dopage du SCO par des molécules présentes dans l'air [222]. Dans ce cas, la première augmentation du courant serait due au déplacement de charges dans le volume du SCO, résultant de la densité de dopants. En régime passant, le courant I_{DON} serait donc la somme d'un courant dans le volume du SCO (dopage) et d'un

courant à l'interface SCO/isolant (effet de champ). Pour une tension de grille supérieure à V_{on} (régime OFF), le SCO (interface et volume) serait entièrement déplété de porteurs libres.

Dans les deux cas, la présence d'un courant autre que celui d'interface SCO/isolant, provoque le décalage de la tension de seuil et de démarrage. D'autre part, le piégeage de charges induit par les molécules d'eau et d'oxygène pourrait être à l'origine de l'augmentation de l'hystérésis [110] et de la réduction de la mobilité observées. Finalement, on peut remarquer dans le Tableau 25 que la contamination à l'air n'induit pas de changement du courant de fuite dans l'isolant ce qui est contre-intuitif. En effet, la présence de pièges électroniques (eau et oxygène) dans la couche de SU8 devrait logiquement influencer la valeur du courant de fuite dans l'isolant. La double pente ne disparait pas totalement lorsque le transistor est caractérisé dans l'azote, ce qui indique qu'une quantité résiduelle d'air y est probablement piégée.

SU8 2000.5	V_{TH} (V)	V_{ON} (V)	ΔV_{HYST} (V)	I_{on} (µA)	I_G a) (pA)	μ_{sat} (cm^2/V.s)
Azote(1)	0,16	1,6	0,2	8,5	1	1,41
Air(2)	0,6	5	2	9,6	1	1,18
Variation (1)→(2)	+0,44V	+4,4V	+1.8V	+13%	-	-20%

Tableau 25 : comparaison des paramètres électriques en régime saturé (V_{DS} = 5V) pour un transistor à base de SU8 2000.5 (W/L = 800µm/6µm) dans l'air et dans l'azote – a) Courant de grille à V_{GS} = -5V

4. Bilan

Un transistor fabriqué uniquement par des procédés en solution a été obtenu en substituant le parylène par la SU8. Les dispositifs montrent une mobilité saturée de 1.41 cm^2/V.s, une tension de seuil proche de 0V et une bonne résistance au stress électrique. Comparé au parylène, les transistors possèdent une mobilité à effet de champ supérieure (+20%) mais une stabilité électrique plus faible (-10%). Les deux couches isolantes mènent à des caractéristiques très intéressantes pour l'intégration du transistor dans un circuit. Des tensions de fonctionnement proches de 0V (V_{on}, V_{th}, V_{DS}) et de faibles pentes sous le seuil sont en effet propice pour la réalisation de circuits peu consommateurs en énergie. Cependant, du fait de leur instabilité à l'air, les dispositifs à base de SU8 ne remplissent pas le cahier des charges imposé par le laboratoire. Le procédé de fabrication nécessiterait une encapsulation supplémentaire, augmentant ainsi le nombre d'étapes et le coût de fabrication. Les circuits logiques ont donc été fabriqués avec les transistors à base de parylène.

D) Application : Fabrication de circuits logiques

Les portes logiques sont les blocs de base de l'électronique numérique. Elles peuvent être notamment utilisées pour fabriquer des circuits plus complexes tels que des circuits de bascule (D flip-flop), des multiplexer (MUX) ou encore des décodeurs d'adresse. La fonction principale de ces portes est de réaliser des opérations logiques.

Cette section est dédiée à l'étude de portes logiques NON (inverseurs), NON-OU (NOR) et NON-ET (NAND) fabriquées à partir de transistors de type p à base de parylène. Avant de présenter les résultats expérimentaux, un bref rappel sur les inverseurs sera donné. Le principe de fonctionnement des deux architectures utilisé dans cette étude sera présenté. La deuxième partie traitera des résultats obtenus pour les inverseurs organiques. Les deux configurations seront comparées en termes de gain et de consommation électriques. La meilleure configuration a ensuite été utilisée pour fabriquer des portes NAND et NOR. Les résultats concernant ces portes logiques seront présentés dans une dernière partie.

1. *Inverseur pMOS organique : Structure et principe de fonctionnement*

L'inverseur est une porte logique NON qui comporte une entrée (V_{in}), une sortie (V_{out}) et une alimentation (V_{DD}). La table de vérité de l'inverseur est présentée en Figure 124 a) :

a)

Vin	Vout
0	1
1	0

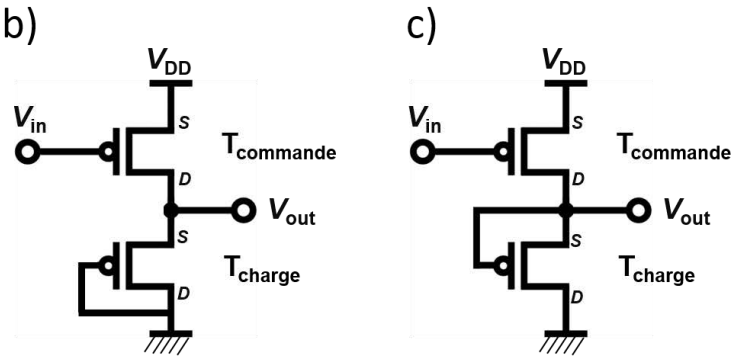


Figure 124 : a) table de vérité d'une porte NON (inverseur) ; Schéma d'inverseur pMOS à charge active : b) saturée ; c) à déplétion – V_{DD} est la tension d'alimentation, V_{in} la tension d'entrée et V_{out} la tension de sortie.

Le comportement du circuit logique est lié au niveau bas (niveau logique 0) et haut (niveau logique 1) d'une tension. Un inverseur pMOS comporte un transistor de commande de type p et une charge. La charge peut être passive (résistance) ou active (transistor). Pour un inverseur à charge active, le transistor de charge peut être monté selon plusieurs configurations. Les Figure 124 b) et c) présentent les deux architectures utilisées dans cette étude : un inverseur à

charge active saturée (b) en configuration « diode » et un inverseur à charge active à déplétion (c) en configuration « zéroV_{GS} ».

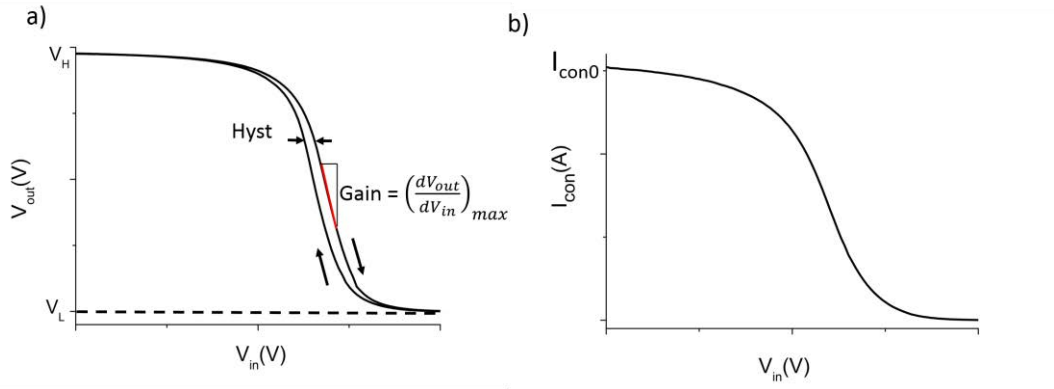


Figure 125 : a) caractéristique statique de transfert d'un inverseur : V_{out} en fonction de V_{in} ; b) courant consommé statique par un inverseur pMOS en fonction de la tension d'entrée V_{in}.

La Figure 125 a) présente la caractéristique de transfert classique d'un inverseur. Il convient de définir les paramètres et annotations suivantes:

- La tension d'entrée : V_{in}
- La tension de sortie : V_{out}
- La tension d'alimentation : V_{DD}
- La tension maximale de sortie : V_H
- La tension minimale de sortie : V_L
- Hyst : l'hystérésis de l'inverseur
- Gain : correspond à la valeur maximale de la dérivée (dV_{out}/dV_{in}).

La Figure 125 b) montre le courant consommé par l'inverseur en fonction de la tension d'entrée. Le maximum de consommation pour un inverseur pMOS est obtenu à V_{in} =0V et on peut définir la puissance consommée statique : $P_S = I_{con0} \times V_{DD}$ avec $I_{con0} = I_{DD}$ le courant traversant les transistors de commande et de charge à V_{in} = 0V.

a) Inverseur à charge à déplétion [223]

Dans cette configuration (cf. Figure 124, c), la grille et la source du transistor de charge sont connectées. Le transistor de charge se comporte donc comme une source de courant à tension V_{GS} constante égale à 0V. Il doit en conséquence être passant à V_{GS} =0V, c'est-à-dire posséder une tension de démarrage ou de seuil positive. Le principe de fonctionnement de l'inverseur est le suivant:

Pour une faible tension d'entrée ($V_{in} \approx 0$), le transistor de commande est fortement passant (V_{GS}

≈ -V_{DD} <0). En d'autres termes, la résistance de transistor de commande R_{co} est très inférieure à celle du transistor de charge R_{ch}. En appliquant un pont diviseur de tension à la sortie de l'inverseur, on obtient une tension de sortie V_{out} proche de V_{DD}:

$$V_{out} = \frac{R_{ch}}{R_{ch} + R_{co}} \cdot V_{DD} = \frac{1}{1 + \frac{R_{co}}{R_{ch}}} \cdot V_{DD} \quad (45)$$

Lorsque la tension d'entrée est à l'état haut ($V_{in} \approx V_{DD}$, V_{DD} >0), les transistors de commande et de charge ont tous les deux une tension V_{GS} proche de zéro. La tension de sortie sera proche de zéro si la résistance du transistor de charge est très inférieure à celle du transistor de commande (à $V_{GS} = 0$). Pour remplir cette condition, une solution consiste à avoir une tension de seuil positive pour transistor de charge et négative pour le transistor de commande. Les avantages majeurs de ce type d'inverseur sont : 1) des gains relativement importants et 2) une faible puissance consommée statique. Cependant, les vitesses de commutation obtenues sont relativement faibles.

Pour notre étude, nous avons décidé de faire varier la longueur du canal du transistor de charge pour ajuster la tension de démarrage V_{on}. Le rapport $W_{commande}$ / W_{charge} est égal à 1. En effet, une diminution de la longueur du canal permet de décaler V_{ON} vers les tensions positives.

b) Inverseur à charge activé saturée [223]

L'inverseur à charge active saturée (cf. Figure 124, b) utilise un transistor de charge monté en diode. La grille et le drain de ce transistor sont interconnectés avec $V_{GS} = V_{DS}$. Cela implique que le transistor de charge est toujours passant.

Lorsque V_{in} est faible, les transistors de charge et de commande sont tous les deux passant. Le transistor de commande devrait posséder une résistance de canal inférieure au transistor de charge pour amener la tension de sortie proche de V_{DD} (pont diviseur de tension). Une solution consiste à augmenter la largeur du canal du transistor de commande par rapport au transistor de charge. Pour notre travail, le ratio $W_{commande}$ / W_{charge} est fixé à une valeur de 4 avec des longueurs de canal équivalentes.

A l'inverse, lorsque V_{in} est important (≈ V_{DD}), le transistor de commande est bloqué et montre une résistance très supérieure à celle du transistor de charge. La tension de sortie est donc amenée à 0V par l'intermédiaire du transistor de charge. Par rapport à la configuration « zéroV_{GS} », les avantages majeurs de ce type d'inverseurs sont une commutation plus rapide

mais aussi plus proche de $V_{DD}/2$. Cependant ils présentent de plus faible gain et une puissance consommée statique plus importante.

2. Inverseurs pMOS à charge active saturée et à déplétion : résultats

Les deux types d'inverseurs ont été fabriqués selon le protocole expérimental détaillé dans la section A), 2). Le procédé de fonctionnalisation des électrodes drain et source a été réalisé avec la molécule PFBT solubilisée dans l'isopropanol.

Pour les inverseurs à charge active saturée, les transistors de commande et de charge ont été dimensionnés avec une longueur de canal similaire et un ratio $W_{commande}/W_{charge}$ = 4 : W_{charge}/L_{charge} = 200µm /20 µm et $W_{commande}/L_{commande}$ = 800µm /20µm.

Concernant la configuration « charge active à déplétion », les dimensions du transistor de commande sont fixées à W/L = 800µm /20µm. Pour le transistor de charge, W = 800 µm et L varie de 2 à 11 µm.

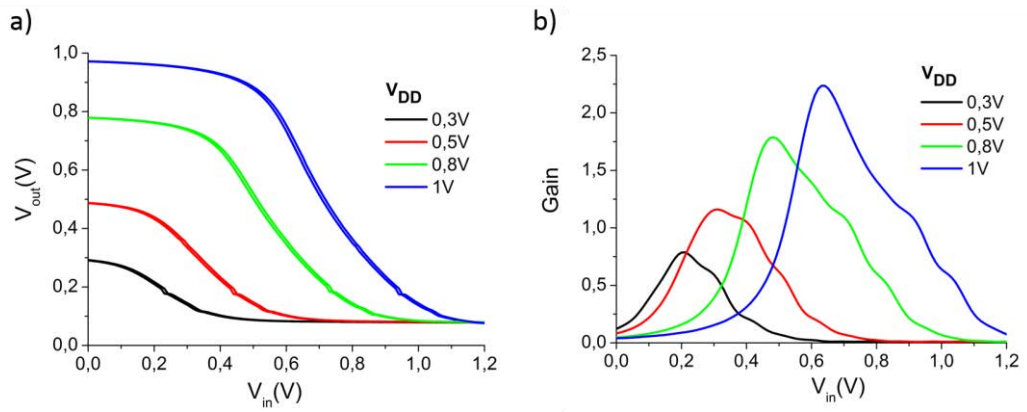


Figure 126 : Caractéristiques statiques pour un inverseur à charge active saturée : a) Tension de sortie(V_{out}) en fonction de la tension d'entrée (V_{in}) pour différents V_{DD} ; b) Gain associé en fonction de la tension d'entrée (V_{in}).

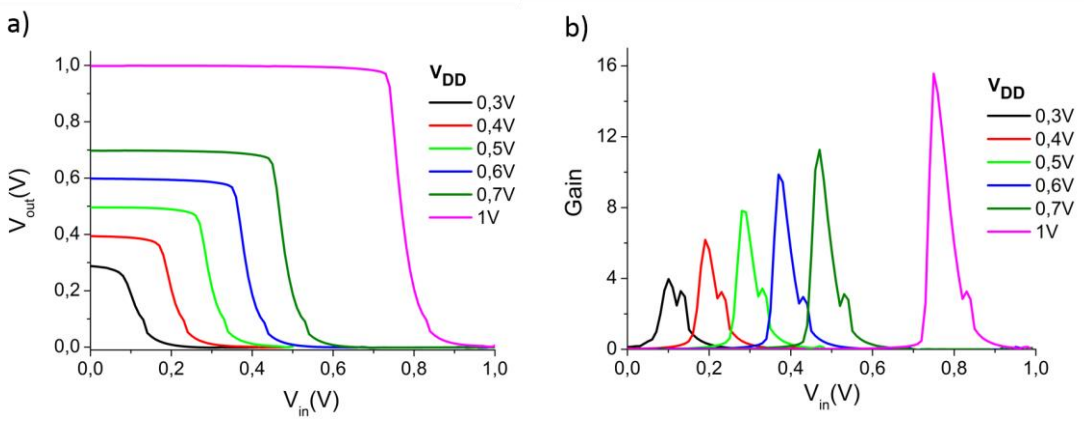


Figure 127 : Caractéristiques statiques pour un inverseur à charge active à déplétion : a) Tension de sortie (V_{out}) en fonction de la tension d'entrée(V_{in}) pour différents V_{DD} ; b) Gain associé en fonction de la tension d'entrée (V_{in}) – dimension du transistor de charges : W/L = 800µm /2µm.

Configuration charge active	Gain -	V_H (V)	V_L (V)	Hyst (V)	P_S nW
Saturée	2,25	0,97	0,1	0	30
Déplétion	15.5	1	0	0,15	0,4

Tableau 26 : paramètres statiques extrait à V_{DD} =1V pour des inverseurs à charge active saturée ou à déplétion – dimensions du transistor de charge pour la configuration « déplétion » : W/L = 800µm /2µm.

Les Figure 126 et Figure 127 présentent les caractéristiques statiques des inverseurs à charge active saturée et à déplétion pour des tensions d'alimentation V_{DD} allant de 0,3 à 1V. Les paramètres statiques extraits à V_{DD}=1V sont regroupés dans le Tableau 26. Les inverseurs à charge active à déplétion possèdent de meilleures caractéristiques. La tension de sortie V_{out} effectue une transition complète de V_{DD} à 0 lorsque V_{in} varie de 0 à V_{DD}. La configuration « diode » présente quant à elle une commutation plus proche de $V_{DD}/2$ mais une tension de déchet V_L non nulle, dû à une résistance du transistor commande pas assez importante comparée à celle du transistor de charge.

Les deux configurations présentent une augmentation du gain avec la tension V_{DD}. Comme rapporté dans la littérature [224, 225], le gain des inverseurs à charge active à déplétion est supérieur à celui des inverseurs à charge active saturée. Pour la configuration « zéroV_{GS} », le gain maximal obtenu à V_{DD}= 1V est 7 fois plus important que pour la configuration « diode ». D'autre part, les deux types d'inverseur peuvent opérer à de très faible tensions d'alimentation (jusqu'à 0,3V), ce qui est surement lié au fait que les tensions de fonctionnement du transistor à base de parylène (V_{on}, V_{DS}) se situent proches de zéro. Il en résulte une puissance consommée statique P_S relativement faible. La configuration « zéroV_{GS} » offre une consommation inférieure en raison d'un courant I_{con0} plus faible (400 pA contre 30 nA). En effet le courant traversant l'inverseur est limité par le transistor de charge fonctionnant à V_{GS} = 0V.

Finalement, on peut remarquer la présence d'un hystérésis pour les inverseurs à charge active à déplétion. La Figure 128 a) montre l'évolution de l'hystérésis des inverseurs pour différentes longueurs de canal du transistor de charge à V_{DD} = 1V. Les valeurs de gains et d'hystérésis sont rassemblées dans le Tableau 27.

Pour rappel, le balayage aller-retour de la tension d'entrée correspond à deux situations différentes : 1) lorsque la tension V_{in} varie de V_{DD} à 0, le transistor de commande passe de l'état bloquant à l'état passant (V_{GS} tend vers -V_{DD}) et la tension V_{out} est amenée à sa valeur haute V_H. 2) Inversement, lorsque V_{in} augmente, le transistor de commande se bloque et la tension de sortie tend vers V_L par l'intermédiaire du transistor de charge.

L_{charge} (µm)	V_{ON} a) (V)	Gain -	Hyst (V)
11	0	1,05	1,25
6	0,1	2,15	0,48
4	0,2	3,75	0,3
2	0,4	15	0,15

Tableau 27 : Gain et hystérésis de l'inverseur à V_{DD} = 1V en fonction de la longueur du canal du transistor de charge – a) tension de démarrage pour des transistors de même dimension que la charge mais avec les électrodes de grille et de source non reliées.

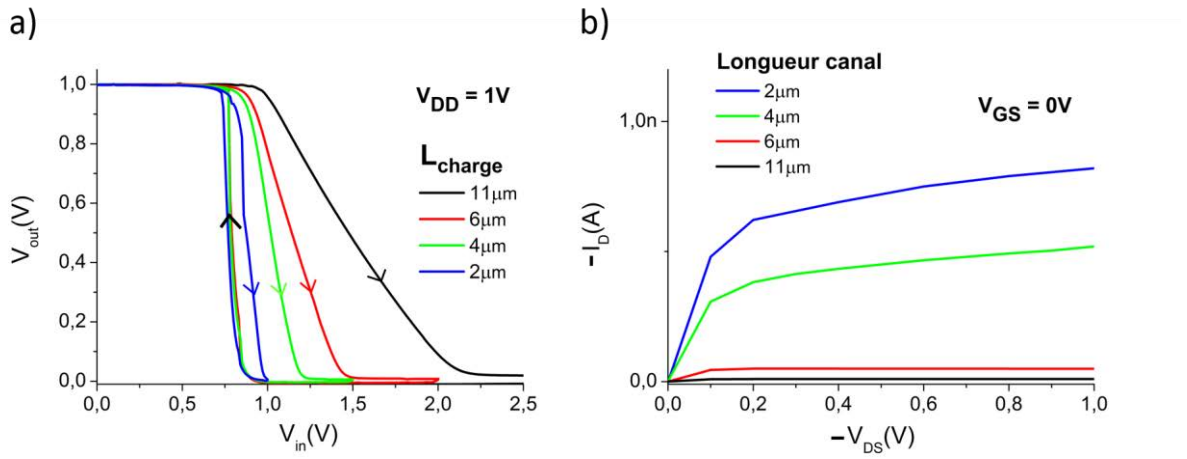


Figure 128 : a) caractéristiques de transfert à V_{DD} =1V pour des inverseurs à charge active à déplétion ayant différentes valeurs de L pour le transistor de charge (L_{charge}) ; b) caractéristiques de sortie à V_{GS} = 0V pour des transistors de même dimension avec la grille et la source non reliées.

La première constatation est que L_{charge} n'a pas d'influence sur la commutation du transistor de commande (situation 1). Deuxièmement, on remarque qu'augmenter L_{charge} induit une diminution du gain lorsque V_{in} augmente. La faculté de commutation de l'inverseur est donc dégradée lorsque la longueur de canal du transistor de charge augmente.

Pour comprendre l'origine de cette dégradation, nous avons fabriqué des transistors ayant les mêmes dimensions que la charge mais avec des électrodes de grille et de source non reliées. Les caractéristiques de sortie à V_{GS} = 0V sont présentées sur la Figure 128 b) et l'évolution de la tension de démarrage est reportée dans le Tableau 27. Lorsque que la longueur de canal diminue, la tension de démarrage se décale vers les tensions positives (Tableau 27) et le courant fourni par le transistor à V_{GS} = 0V augmente (Figure 128, b). Il semblerait donc que le gain et l'hystérésis soient reliés au courant délivré par le transistor de charge à V_{GS} = 0V. Plus le courant fourni par le transistor de charge est important et plus la tension de sortie V_{out} bascule efficacement de V_{DD} à 0V.

Pour la réalisation de portes logiques NAND et NOR, la configuration « zéroV_{GS} » a été choisi car elle présente un gain plus important et une puissance consommée plus faible.

3. Réalisation de portes logiques NAND et NOR

L'inverseur est un circuit logique très important car il est à l'origine de toutes les autres portes logiques. Pour réaliser une porte NAND ou NOR pMOS, il suffit en effet d'ajouter un second transistor de commande à l'inverseur.

Les portes NAND et NOR ont été fabriqués avec une charge en configuration « zéroV_{GS} ». Chaque porte comporte trois transistors de type p à base de parylène. Comme pour les inverseurs, les dimensions des transistors de commande T_1 et T_1 sont W/L = 800 µm /20 µm. De même, les dimensions du transistor de charge sont W/L = 800 µm /2 µm.

Le schéma et la table de vérité de la porte NOR sont représentés en Figure 129 a) et b). Ici, les deux transistors de commande sont montés en parallèle. La Figure 129 c) montre l'évolution temporelle des tensions de sortie et d'entrée V_{in1}, V_{in2} et V_{out} pour une tension d'alimentation V_{DD} =0,4V. Les rampes de tension de V_{in1} et V_{in2} sont appliquées de manière à obtenir toute les combinaisons de la table de vérité au cours du temps.
Lorsque V_{in1} et V_{in2} sont nulles, V_{out} est à l'état haut (0,38V). Pour tous les autres cas, la tension de sortir est à 0V, ce indique un bon fonctionnement de la porte NOR. D'autre part, on remarque que le gain associé à l'inversion des tensions d'entrée V_{in2} (0 à 15s) et $V_{in}1$ (45 à 60s) est équivalent à celui obtenu pour l'inverseur de base pour V_{DD} =0,4V (gain = 6,5). En outre, la puissance consommée par cette porte en statique est égale à 0,2 nW. Ainsi les caractéristiques statiques des inverseurs à charge active à déplétion sont conservées dans la porte NOR.

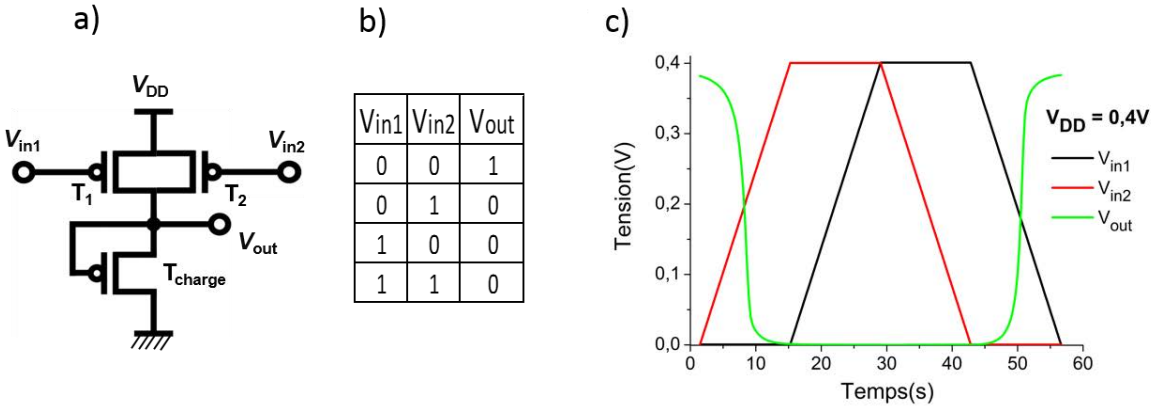
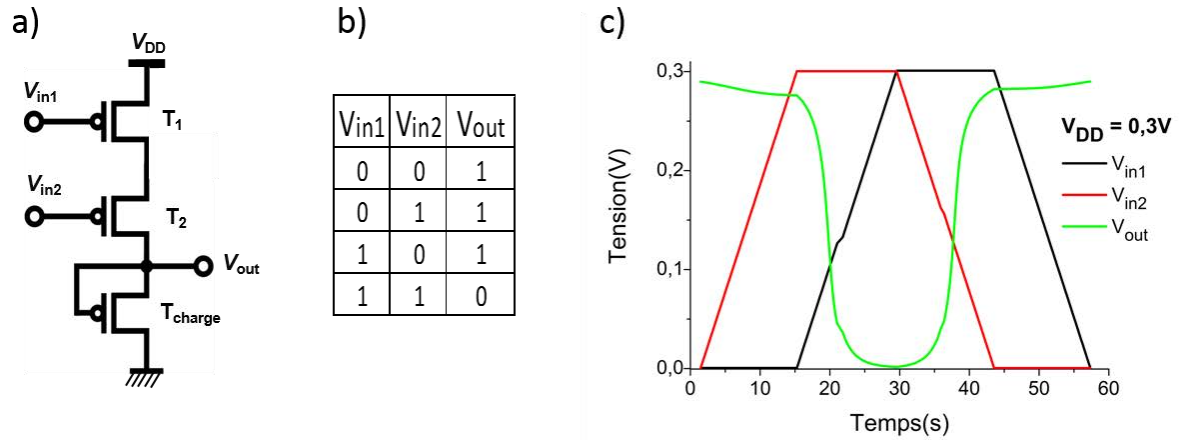


Figure 129: a) représentation schématique d'une porte NOR pMOS ; b) table de vérité d'un porte NOR ; c) Evolution des tensions de sortie, d'entrée 1 et 2 en fonction du temps pour une porte NOR à V_{DD} = 0,4V.

Pour la porte logique NAND, le schéma et la table de vérité sont représentés en Figure 130 a) et b). La Figure 130 c) montre l'évolution temporelle des tensions de sortie et d'entrée V_{in1}, V_{in2} et V_{out} pour une tension d'alimentation V_{DD} =0.3V. La tension de sortie est nulle seulement

lorsque les deux entrées sont à l'état haut (0.3V), ce qui montre que la porte NAND fonctionnement correctement. On observe que le gain associé à l'inversion des tensions d'entrée V_{in2} (15 à 30s) et V_{in1} (30 à 45s) est équivalent à celui obtenu pour l'inverseur à charge active à déplétion pour V_{DD} =0,3V (gain = 4). De plus la puissance consommé statique P_S est de l'ordre de 0,3 nW. En conséquence, il semble que les caractéristiques de l'inverseur soient maintenues dans la porte NAND comme dans la porte NOR.



Vin1	Vin2	Vout
0	0	1
0	1	1
1	0	1
1	1	0

Figure 130 : a) représentation schématique d'une porte NAND pMOS ; b) table de vérité d'un porte NAND ; c) Evolution des tensions de sortie, d'entrée 1 et 2 en fonction du temps pour une porte NAND à V_{DD} = 0,3V.

4. Bilan

La réalisation d'inverseurs et de portes logiques NAND/NOR pMOS a été démontrée. Pour les inverseurs, nous avons étudié l'influence de la configuration de la charge active sur les caractéristiques statiques. Les deux configurations « diode » et « zéroV_{GS} » peuvent opérer à des tensions d'alimentation inférieures à 1V. Comparés aux inverseurs à charge active saturée, les inverseurs à charge active à déplétion montrent de meilleurs gain et une puissance consommée statique inférieur. Concernant, les portes logiques NAND et NOR, elles ont été réalisé avec une configuration « zéroV_{GS} ». Les caractéristiques des inverseurs de base sont conservées dans les deux portes logiques. Ainsi, comme pour les inverseurs en configuration « zéroV_{GS} », les portes NAND et NOR montrent de très faible courant consommé et des tensions d'alimentation inferieur au volt. La puissance consommée résultante est très faible et démontrent ainsi le potentiel des transistors à base parylène à être intégrer dans des circuits peu consommateurs en énergie.

Chapitre 4: LED hybrides

Dans le chapitre 4, nous présentons les résultats relatifs aux diodes électroluminescentes hybrides. Initialement, l'objectif de cette thèse était de réaliser des écrans à matrice active organique intégrant les clusters phosphorescents synthétisés dans le groupe CSM, équipe clusters, laboratoire de chimie ISCR (Figure 131). Un écran HLED est composé de pixels, eux-mêmes constitués d'une diode électroluminescente hybride (HLED) et d'un circuit d'adressage permettant de piloter l'HLED.

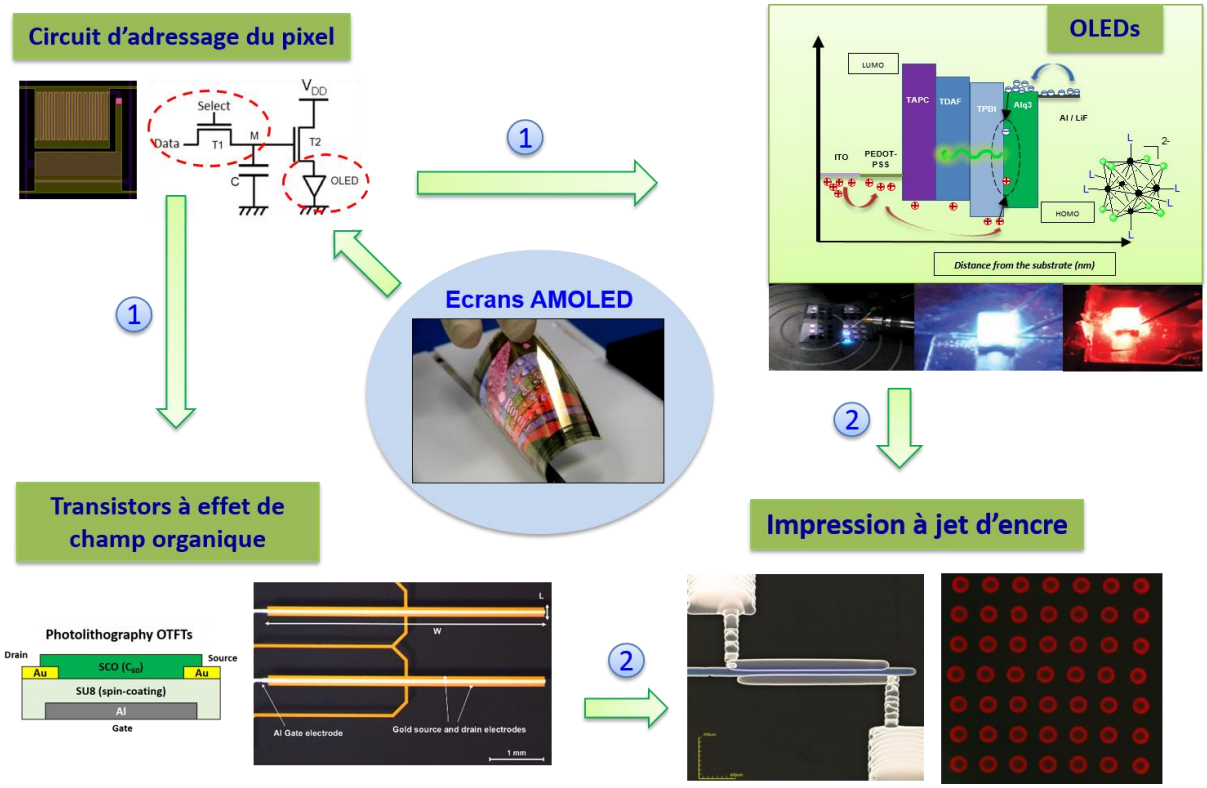


Figure 131 : Schéma représentant les différents aspects de la fabrication d'un écran HLED à matrice active (projet original) : Développement de l'HLED, du transistor et du circuit d'adressage des pixels par des procédés classiques de dépôt (évaporations, photolithographies) puis transfert technologique vers l'impression à jet d'encre.

Plusieurs étapes étaient nécessaires pour atteindre cet objectif :

- <u>Premièrement</u>, développer des matériaux hybrides composés d'une matrice organique (polymères) et de luminophores inorganiques, les clusters octaédriques de molybdène $Cs_2[Mo_6I_8(OCOOC_2F_5)_6]$. Ces matériaux phosphorescents possèdent une large bande d'absorption dans l'UV et émettent fortement dans le rouge/proche infrarouge (600-800 nm). L'idée était de combiner la forte luminescence des clusters métalliques (AQY =

100 % [226]) avec la facilité de mise en œuvre des composés organiques (procédés en solution).

- Deuxièmement, concevoir une diode électroluminescente organique bleue, qui consiste en plusieurs couches organiques prisent « en sandwich » entre deux électrodes.
- Troisièmement, intégrer les matériaux hybrides dans les OLEDs. L'HLED comporte donc une OLED bleue sous-jacente sur laquelle est déposée une couche externe de pompage optique à base de clusters. Les clusters vont absorber tout ou une partie des photons bleus provenant de l'OLED pour les réémettrent dans le rouge.
- La quatrième étape était le développement de transistors organiques à basse température sur tout type de substrats puis l'étude du circuit d'adressage des pixels.
- Enfin, la dernière étape était de démontrer le pilotage d'une HLED par des transistors organique.

Les écrans devaient être dans un premier temps fabriqués par des techniques classiques (photolithographies, évaporations), puis par impression à jet d'encre (OLEDs et transistors). Ainsi, parallèlement au développement des transistors (**chapitre 2 et 3**), je me suis attaché à la conception de matériaux hybrides luminescents et à la réalisation de l'HLED.

Dans ce chapitre, nous exposerons les résultats concernant les deux premières étapes. Dans une première partie, j'exposerai les éléments théoriques liés aux clusters octaédriques de molybdène utilisés dans cette étude. Je présenterai ensuite les différents types d'émetteurs phosphorescents émettant dans la même gamme de longueur d'onde ainsi que les approches existantes pour concevoir des matériaux hybrides clusters/polymères. La deuxième partie sera dédiée à la réalisation de matériaux hybrides. Enfin, la dernière partie sera consacrée à la réalisation de l'HLED. Nous verrons en particulier pourquoi nous avons finalement choisi d'utiliser des LED blues commerciales plutôt que des OLEDs. Le matériau hybride contenant les clusters a donc été déposé sur une LED UV-bleue commercial et le transfert de couleur a été démontré. La dernière phase, consistant à l'intégration de l'HLED et du transistor sur un même substrat n'a pas pu être réalisée, faute de temps.

I) Éléments théoriques sur les clusters octaédriques d'éléments de transition

A) Les composés à clusters octaédriques de molybdène

En chimie, le terme anglais ***cluster*** est souvent utilisé pour définir de façon indifférenciée des agrégats d'atomes métalliques et/ou non métalliques en solution ou à l'état solide. Le terme « metal atom cluster » a été introduit en 1964 par F. A. Cotton [227] pour définir des agrégats de dimensions finies d'atomes métalliques reliés entre eux par des liaisons métal-métal. Les clusters à base de métaux de transition de la gauche du tableau périodique (Zr, Nb, Ta, Mo, W, Re), sont obtenus par des procédés de chimie du solide à haute température. D'autres clusters, à base de métaux de transition comportant plus d'électrons (éléments situés plus à droite dans le tableau périodique), sont, quant à eux, obtenus par des procédés de chimie organométallique. Quelle que soit la voie de synthèse, les clusters métalliques sont toujours associés à des ligands pour finalement former des motifs dont l'architecture et la symétrie sont gouvernées par la nature et le nombre d'éléments chimiques mis en jeu. Ainsi, il existe des clusters de différentes nucléarités. La Figure 132 représente des clusters de géométrie linéaire, triangulaire et tétraédrique, obtenus à partir de deux [228], trois [229] et quatre atomes métalliques [230] respectivement. Les propriétés des clusters dépendent du métal et du nombre d'électrons de valence par cluster ainsi que de la nature des ligands entourant le cœur métallique.

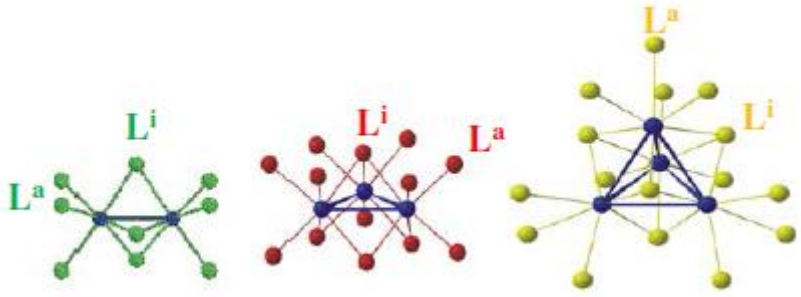


Figure 132 : Représentation de différents motifs à cluster présentant des géométries linéaires, triangulaires ou tétraédriques (de gauche à droite). Les clusters métalliques sont représentés en bleu et les ligands non métalliques en vert (= halogènes), rouge (= O), et jaune (= S) - extrait de [231]

Parmi les composés à clusters d'éléments de transition, les composés octaédriques présentent des propriétés de photoluminescence remarquables. En effet, les propriétés optiques de ces composés sont caractérisées par de large bandes d'absorption (d'excitation) et d'émission, un décalage de Stokes très important (jusqu'à 300 nm), des rendements quantiques élevés et une émission phosphorescente (déclins de photoluminescence longs, peuplement d'états triplets).

1. Clusters octaédriques $M_6L^i_8L^a_6$: généralités, structure électronique et propriétés optiques

La chimie des clusters octaédriques d'éléments de transition est basée sur deux types de motifs: les motifs $[M_6L_{14}]^{n-}$ obtenus essentiellement avec le molybdène, le tungstène et le rhénium, et les motifs $[M_6L_{18}]^{n-}$ obtenus avec le niobium, le tantale ou le zirconium. Parmi elles, seules celles comprenant 14 ligands présentent des propriétés de luminescence aux caractéristiques notables. Par conséquent, dans la suite de ce travail, nous ne discuterons que des motifs de type $[M_6L_{14}]^{n-}$ (Figure 133). Dans cette configuration, les cœurs métalliques M_6 sont liés à 14 ligands. Pour faciliter la description des divers motifs à base de clusters, une nomenclature qui tient compte de la position des ligands autour de la structure métallique, a été développée par Schäfer & Schnering en 1964 [232]. Ainsi, parmi ces 14 ligands, 8 sont dits « inners », notés L^i et coiffent les faces de l'octaèdre métallique et 6 sont dits « apicaux », notés L^a et se trouvent en position terminale. La configuration $[M_6L_{14}]^{n-}$, devient donc $[M_6L^i_8L^a_6]^{n-}$ et est présentée en Figure 133 a).

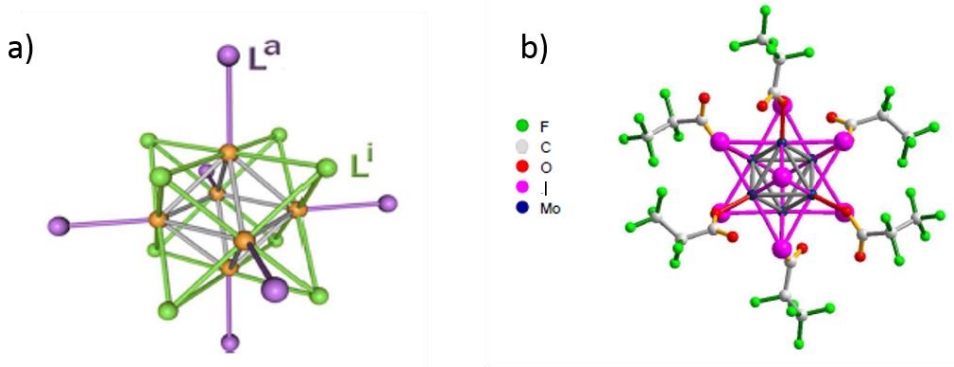


Figure 133 : a) Cluster octaédrique de motif $[M_6L_{14}]^{n-}$; b) Représentation cristallographique des clusters $[Mo_6I_8(C_2F_5COO)_6]$ utilisés dans cette études – extrait et adapté de [233]

Pour les composés à motif $[(M_6L^i_8)L^a_6]^{n-}$, les distances M-L^i sont plus courtes que les distances M-L^a en raison, d'une part du caractère plus covalent des liaisons M-L^i, et d'autre part des répulsions L^i/L^a. Ceci entraîne la formation d'un cœur rigide $\{M_6L^i_8\}^{m+}$ auquel sont liés les ligands apicaux par des liaisons M-L^a au caractère plus ionique. Les ligands apicaux des motifs $[(M_6L^i_8)L^a_6]$ se retrouvent ainsi labiles et peuvent par exemple être échangés en solution par des ligands organiques fonctionnels. La charge des composés à clusters de formule $(M_6L_{14})^{n-}$ est contrebalancée par des cations A, avec A un cation alcalin ou organique. L'utilisation de cations organiques permet de solubiliser le cluster dans les solvants organiques. Deux types de contre-cations sont majoritairement utilisés : le césium (Cs^+) et le tétrabutylammonium noté ci-après TBA^+ ou $(n\text{-}Bu)_4N^+$. Le composé ternaire est finalement de formule générale $A_xM_6L_{14}$.

Pour ce type de clusters, les propriétés physico-chimiques dépendent :

- de la nature des atomes formant le cœur métallique.
- de la nature des ligands associés à cette architecture métallique ; les ligands inners sont des halogènes et/ou des chalcogènes et il existe une très large gamme de donneurs apicaux, allant d'un groupement cyano à un atome halogène, en passant par des groupements fluorés, organiques anioniques ou neutres.
- de la concentration en électrons de valence, c'est-à-dire du nombre d'électrons disponibles pour les liaisons métal-métal.

a) Structure électronique des motifs M_6L_{14}

Un diagramme type d'OM de cluster octaédrique de motif $[M_6L_{14}]^{n-}$ dans une symétrie Oh idéale est représenté en Figure 134. Le diagramme d'orbitales du motif à cluster octaédrique $[M_6L_{i8}L_{a6}]$ se construit à partir de la combinaison linéaire des orbitales frontières de 6 fragments ML_5 pyramidaux à base carrée en considérant une symétrie O_h.

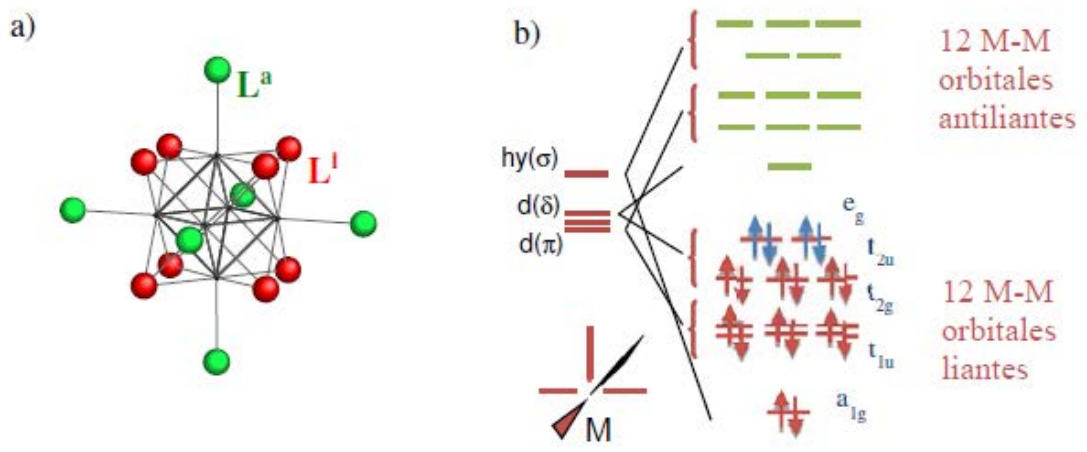


Figure 134 : Figure 5 : Représentation a) du motif $M_6L^i{}_8L^a{}_6$ et b) de son diagramme d'orbitales moléculaires construit à partir des orbitales frontières de 6 fragments ML_5 – extrait de [231]

Chaque fragment ML_5 possède un atome métallique M, quatre ligands inners et un ligand apical. Les orbitales frontières consistent en une orbitale hybride de symétrie radiale (σ) située au-dessus d'un bloc t_{2g} d'orbitales moléculaires à caractères d dominant (deux orbitales moléculaires dégénérées π et une orbitale δ). L'interaction des six orbitales frontières (OF) conduit à la formation d'orbitale moléculaire (OM) liante de symétrie a_{1g} et de 5 OM antiliantes (e_g* + t_{1u}*) et la combinaison des douze OF π donne 6 OM liantes (t_{1g} + t_{2g}) et 6 OM antiliantes

($t_{1g*} + t_{2g*}$). On obtient ainsi un bloc de 12 orbitales moléculaires métal-métal liantes et un bloc de 12 OM métal-métal antiliantes.

En se basant sur le diagramme d'OM, le nombre d'électrons localisés dans les OM liantes à caractère métal-métal idéal, appelé VEC (pour Valence Electron Count), correspond au remplissage total des OM liantes à caractère métal-métal, soit 24 électrons. À l'état fondamental, les 12 orbitales liantes à caractère métal-métal sont pleines. C'est la délocalisation complète de ces électrons de valence sur l'ensemble de l'architecture métallique qui donne aux clusters leurs propriétés optiques, magnétiques et oxydo-réductrices.

b) Propriétés optiques

- <u>Absorption</u>

L'absorption optique de l'ensemble des composés à motifs $M_6L^i_8L^a_6$ est très similaire, présentant de larges bandes d'absorption dans l'ultraviolet avec des épaulements dans le visible (Figure 136, a) La position, la largeur, et l'intensité d'absorption des différents composés dépendent de la valeur du VEC et de la nature des ligands.

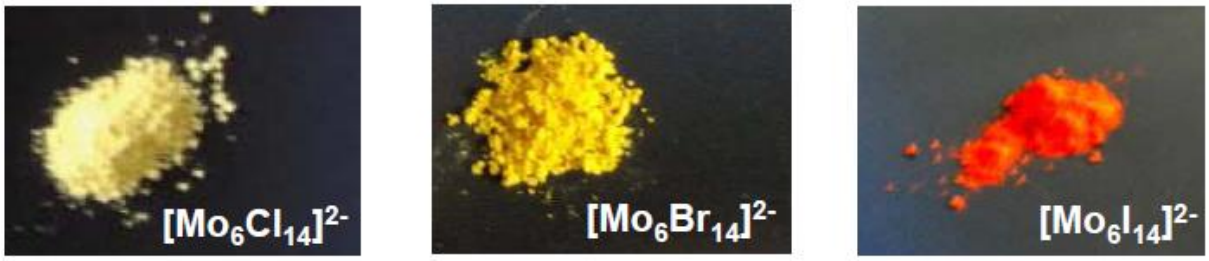


Figure 135 : Photographies des poudres de composés à clusters octaédriques de molybdène de types $[(M_6L^i_8)L^a_6]^{2-}$ (L = Cl, Br, I)

K. Kirakci et al. ont publié une étude comparative des propriétés d'absorption des clusters $(n\text{-}Bu_4N)^2[Mo_6X_{14}]$ et $(n\text{-}Bu_4N)_2[M_{o6}X_8(CF_3COO)_6]$, avec X = Cl, Br ou I [234]. On remarque que les motifs $[Mo_6L_{14}]^{2-}$ présentent un décalage dans le rouge quand la masse de l'halogène augmente. Cela explique la différence de coloration, du rouge foncé au jaune clair pour les composés iodés et chlorés respectivement (Figure 135). Cette tendance est conservée pour les complexes fluorés $(n\text{-}Bu_4N)_2[Mo_6X_8(CF_3COO)_6]$, avec X = Cl, Br ou I. Cette observation est en accord avec une étude théorique réalisée sur le motif de cluster $[Mo_6X_8(NCS)_6]^{2-}$ (X = Cl, Br, I), ce qui dénote l'influence des ligands inners sur les propriétés d'absorption des complexes de molybdène [235]. L'origine des épaulements dans le visible est liée à des transferts de charges des ligands (inners et apicaux) vers les métaux.

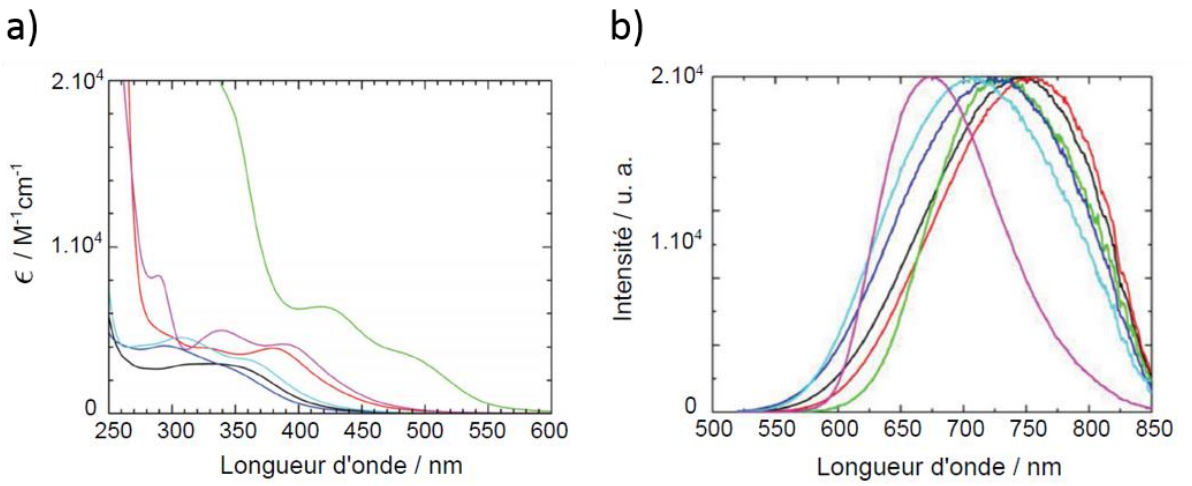


Figure 136 : Spectres normalisés d'émissions des clusters, dans l'acétonitrile désoxygéné, obtenus après excitation à 440 nm : $(n\text{-}Bu_4N)_2[Mo_6X_{14}]$ avec X = Cl (courbe noire), X = Br (courbe rouge), X = I, (courbe verte), $(n\text{-}Bu_4N)_2[Mo_6X_8(CF_3COO)_6]$ avec X = Br (courbe cyan), I (courbe violette). Le spectre représenté par une courbe bleu-marine, correspondant au cluster $(n\text{-}Bu_4N)_2[Mo_6Cl_8(CF_3COO)_6]$, a été enregistré dans du dichlorométhane – extrait de [233] et adapté de [234]

- <u>Emission</u>

Les motifs $M_6L^i_8L^a_6$ présentent une large bande d'émission allant de 500 à 900 nm environ. Poursuivons l'étude comparative des clusters $(n\text{-}Bu_4N)_2[Mo_6X_{14}]$ et $(n\text{-}Bu_4N)_2[Mo_6X_8(CF_3COO)_6]$, avec X = Cl, Br ou I, par l'analyse de leur comportement en émission [234]. Les spectres d'émission normalisés de ces clusters sont reportés en Figure 136 b). La substitution du ligand Cl^- par un autre ion halogène n'implique qu'une faible variation des spectres d'émission, des temps de déclins et des rendements quantiques. Cela signifie que les bandes d'émission sont essentiellement indépendantes de la nature des ligands associés au cœur métallique et donc que la transition électronique de l'état excité phosphorescent vers l'état fondamental est principalement localisée dans le cœur métallique $[Mo(II))]_6$ du cluster anionique [236]. Cette particularité confère aux unités hexanucléaires $[Mo_6L_{14}]^{2-}$ une propriété remarquable, à savoir l'absence de photoblanchiment.

Les temps de vie des états excités, de l'ordre de la dizaine à la centaine de microsecondes, sont une signature du caractère phosphorescent de ces luminophores. Cela est cohérent avec les importants décalages de Stokes observés pour ces composés (jusqu'à 300 nm). En changeant l'environnement du cœur métallique luminescent, il est possible de faire varier considérablement les rendements quantiques des clusters de motif $[Mo_6L_{14}]^{2-}$. Par exemple, la substitution des atomes d'iode en position apicale par des chaînes trifluoroacétate permet d'atteindre l'unité si l'on en croit les résultats obtenus par K. Kirakci et al. [226]. En outre, selon Sokolov et al.[237], les paramètres influençant les caractéristiques de luminescence pourraient être

l'électronégativité ou encore l'encombrement des ligands.

Enfin, T. Azumi et son équipe ont tenté de déterminer la structure fine des états triplets ainsi que d'identifier les principaux sous-niveaux émissifs des clusters phosphorescents à base de molybdène en introduisant dans les calculs les termes de spin-orbite [238]. Plusieurs auteurs ont montré expérimentalement que l'émission de certains composés à clusters peut se décrire en utilisant plusieurs contributions [239, 240]. Ces différents résultats pourraient alors sous-entendre que la luminescence provient de plusieurs états émissifs [241].

2. *Les différents type d'émetteurs phosphorescents émettant dans le rouge-NIR*

Il existe majoritairement trois types de composés phosphorescents émettant dans la même gamme de longueur d'onde que les clusters octaédriques de molybdène: Les complexes mononucléaires de métaux de transition, de terre rares et les Quantum dots.

a) Complexes mononucléaire de terres rares

La première famille est composée de cations trivalents de type lanthanide (Ln^{3+}) portant des ligands chromophores tels que la porphyrine ou ses dérivés pour favoriser le transfert excitation-énergie vers le cation lanthanide [242]. Le groupe de T.S. Kang a reporté un complexe de Nd(III) dispersé dans du polystyrène [243]. Ce dernier montre une photoluminescence en solution entre 850 et 1150 nm et un rendement quantique de 0,24%. Une émission rouge peut aussi être obtenue avec les complexes d'europium Eu^{3+} (AQY = 2,7 %) [244]. Bien que les lanthanides soient intéressants pour leurs étroites bandes f-f d'émission, leurs rendements quantiques (< 3%) dans la région rouge-infrarouge restent faibles par rapport aux clusters octaédriques de molybdène. En outre, ces composés ont à une faible capacité à absorber la lumière [245]. Ce problème peut être partiellement résolu en les associant avec des ligands organiques qui jouent le rôle d'antenne pour l'absorption de la lumière [246].

b) Complexes mononucléaire de métaux de transitions

La seconde famille est celle des complexes à base de métaux de transition (Pd^{2+}, Pt^{2+} ou Ir^{3+}). Ils se caractérisent par une intense phosphorescence et une sensibilité du métal à l'environnement chimique. Ainsi C. Borek [247], par exemple, a synthétisé un complexe à base de platine : Pt(II)-métalloporphyrine (Figure 137, a) émettant à 765 nm avec un rendement

quantique Φ_{PL} = 0.7, ce qui jusqu'à maintenant reste la valeur la plus haute reportée pour ce type de complexes.

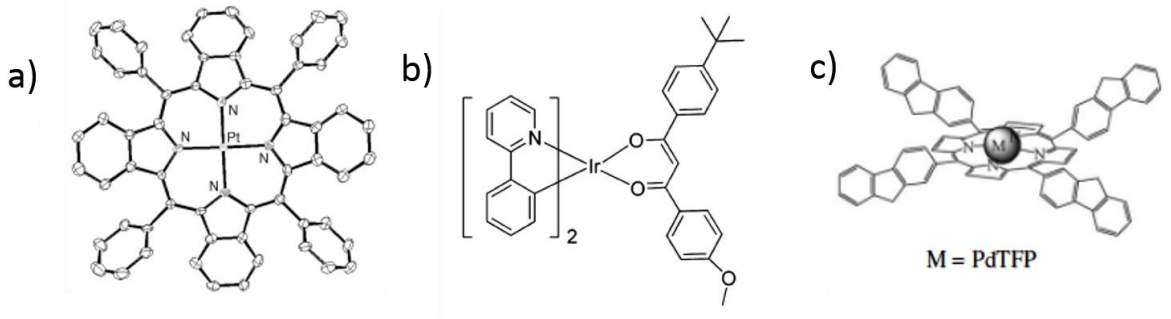


Figure 137 : a) Complexe à base de Platine Pt(II) [247] ; b) Représentation d'un complexe d'iridium[248] ; c) Représentation du complexe de palladium PdTFP avec TFP = Tetraphenylporphyrin [249].

Les complexes d'iridium [248] et de palladium [249] , présentés sur la Figure 137 b) et c), sont aussi capables d'émettre dans le rouge et proche IR. Cependant, les rendements quantiques de photoluminescence sont inférieurs à ceux observés pour les complexes de platine.

c) Quantum dots

Les Quantum dots (QDs) sont des cristaux de semi-conducteurs inorganiques de taille nanométrique soumis au confinement quantique. Ce confinement quantique se traduit par une discrétisation des niveaux d'énergie due au confinement des porteurs de charges dans la nanostructure. Pour ces composés, la couleur d'émission dépend donc directement de la taille du cœur. En 1995, B. O. Dabbousi et al. ont mis au point des QDs (CdSe)ZnS composites dont le diamètre de cœur CdSe varie de 23 Å à 55 Å. Ces structures donnent lieu à une émission de PL étroite (40 nm de largeur à mi-hauteur), accordable (couvrant une large partie du spectre visible, de 470 nm à 625 nm) dont le rendement quantique se situe autour de 30% à température ambiante, lorsque l'émission maximale se situe à 625 nm [250]. Plus récemment, des QDs de type cœur/ligands (CdS /TOPO) présentant une forte émission dans le proche infra-rouge (centrée sur 750 nm) ont été rapportés [251]. Les particules colloïdales de sulfure de cadmium présentaient un rendement quantique de photoluminescence de 69% en solution et de 34% en film mince. Malgré l'utilisation de ces luminophores dans les télévisons Samsung, ces composés restent très toxiques et présentent une luminescence par intermittence (scintillements) [252].

d) Pourquoi les clusters de molybdène ?

Les clusters de métaux de transitions Mo_6 ou Re_6 luminescents présentent des avantages non négligeables sur les autres luminophores luminescents dans le rouge et proche infra-rouge :

- Les propriétés d'émission des clusters M_6 (M = Re, Mo) sont intéressantes pour leurs fortes intensités avec des rendements quantiques supérieurs à 80 % pour des motifs de type $[Mo_6I_8(OOCC_nF_{2n+1})^a{}_6]^{2-}$ (n = 1, 2, 3), atteignant même la valeur limite de 100 % pour n = 1 [226].
- La gamme d'émission des clusters à métaux de transition sera peu affectée par l'environnement et la nature des ligands comparativement aux autres composés à métaux de transition (Pd^{2+}, Ir^{3+}, Pt^{2+}…) car l'origine de luminescence est liée à des transitions électroniques dans le coeur $\{M_6X_8\}^{m+}$.
- Les clusters de métaux de transition sont moins coûteux à produire comparativement aux complexes de platine, palladium ou iridium.
- Les clusters de métaux de transition, synthétisés à haute température, sont plus stables et ne sont pas sujets au photoblanchiment, contrairement aux luminophores organiques.

B) Incorporation des clusters dans un polymère organique : méthodes existantes

Les études sur les propriétés optiques ou électroniques des clusters octaédriques montrent qu'ils sont potentiellement intéressants pour être intégrés dans des dispositifs optiques. Dans ce cas, la principale contrainte est la nature céramique des précurseurs synthétisés par chimie du solide à haute température. En effet les céramiques sont cassantes et difficiles à mettre en forme sur de grandes surfaces sans avoir recours aux techniques de frittage ou procédés tels que la pulvérisation cathodique. Afin de s'affranchir de ces problèmes, une idée originale consiste à intégrer les clusters dans des matrices polymères afin de bénéficier des propriétés mécaniques et de mise en forme de la matrice organique tout en conservant les propriétés physiques des clusters inorganiques.

L'intégration de composants inorganiques émissifs dans des matrices polymères est particulièrement intéressante pour concevoir des dispositifs optoélectroniques facile à mettre en œuvre. En effet, des technologies telles que le dip-coating, le spin-coating, le drop-casting

ou même l'impression peuvent être utilisées pour déposer des matériaux hybrides fonctionnels sur un substrat souhaité, de manière contrôlée, diminuant ainsi en grande partie les coûts de production des dispositifs par rapport aux techniques habituelles utilisées pour déposer des composés inorganiques (dépôt chimique en phase vapeur). Un des principaux challenges dans la préparation de ce type de matériaux hybrides est de prévenir les séparations de phases et l'agrégation des espèces inorganiques dans la matrice d'accueil, pouvant être responsable de phénomènes de diffusion de la lumière et d'un vieillissement prématuré du dispositif. En effet, pour ces applications, le polymère hybride doit être transparent. Pour éviter les phénomènes d'agrégation, les interactions entre les phases organique et inorganique doivent être rigoureusement étudiées.

L'incorporation de motifs à cluster dans une matrice polymère par simple mélange/dispersion ne conduit pas à des matrices hybrides stables en raison de la ségrégation de phases des parties organiques et inorganiques. En effet, les interactions entre les composés organiques et inorganiques ne sont pas suffisamment fortes pour maintenir l'homogénéité du mélange au cours du temps. Dans ce qui suit, nous allons présenter les stratégies existantes pour concevoir des matériaux sans séparation de phases.

1. Approche covalente

L'approche la plus directe pour obtenir une bonne homogénéité consiste à fonctionnaliser de manière covalente le cœur à cluster avant son incorporation dans la matrice polymère. La première méthode qui a été mise au point pour incorporer des clusters octaédriques dans un polymère organique consistait au greffage covalent de six unités polymérisables sur les positions apicales du cluster. Une fois le cluster fonctionnalisé, il est dissous dans un monomère et copolymérisé. Cette méthode, mise au point par J. H. Golden [253], a été adaptée par l'équipe CSM pour incorporer des clusters de rhénium dans une matrice PMMA [254] (Figure 138).

La faible solubilité du cluster de rhénium dans le MMA a limité le dopage à 0,1% en masse. Une quantité plus importante de cluster entraine un manque de transparence de la pastille. En outre, l'incorporation d'un faible ratio de clusters dans la matrice PMMA permet de garder les propriétés physiques du polymère. Le spectre d'émission montre que les propriétés optiques du cluster sont maintenues après la polymérisation, avec une bande de 600 à 950 nm comme on peut le voir sur la Figure 138 b). Le rendement quantique absolu est de 7 % à l'état solide. L'équipe CSM a mis au point un procédé similaire pour l'incorporation de clusters de

molybdène dans une matrice PMMA [255]. Des pastilles de copolymères hybrides cluster/PMMA ont ainsi pu être obtenues avec un dopage au cluster de molybdène de 0 à 0,36 % en masse. Le résultat montre un polymère transparent, ce qui exclut les possibilités de ségrégation macroscopique. A partir de 0,18 % en masse en cluster, le polymère ne se solubilise plus complètement dans le THF en raison des six fonctions polymérisables du cluster qui induisent un taux de réticulation trop important.

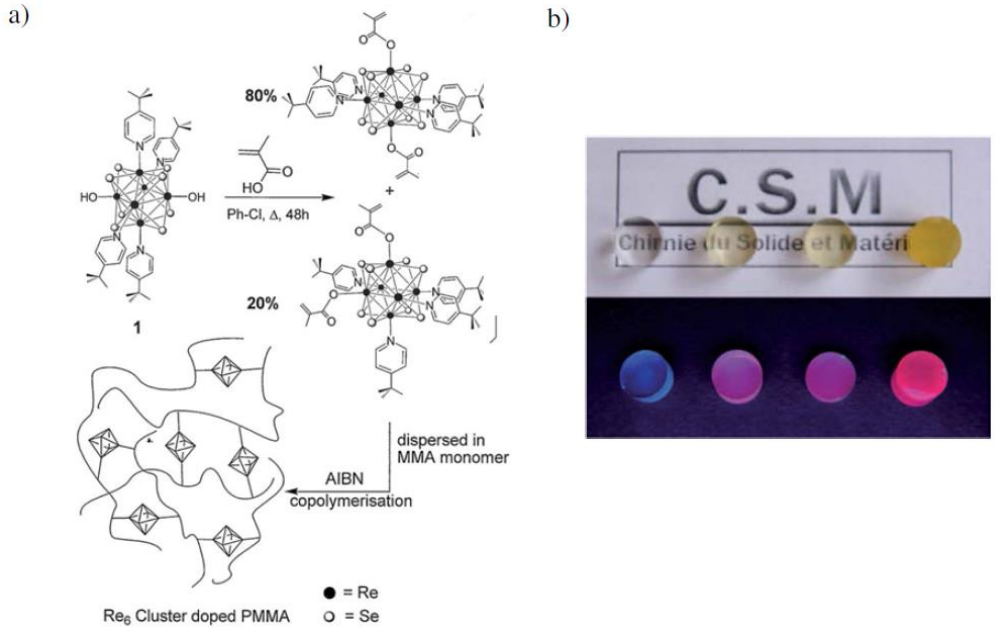


Figure 138 : a) Schéma de la synthèse du copolymère PMMA dopé par des motifs à cluster $[Re_6Se_8(TBP)_4(MAC)_2]^{4-}$; b) Photographie de pastilles de PMMA dopées par un cluster de rhénium : 0, 0.025, 0.05 et 0.1% en masse sous lumière du jour puis sous irradiation à 365 nm – adapté de [254].

2. Approche ionique

Pour éviter le problème de réticulation et augmenter la quantité de clusters, l'équipe CSM a développé une approche consistant à incorporer le cluster dans la matrice organique par assemblage ionique (Figure 139) La deuxième stratégie repose donc sur des interactions électrostatiques entre les entités polymérisables et les fragments inorganiques.

En utilisant les contre-cations des clusters comme briques de polymérisation, les clusters $[Mo_6Br_{14}]^{2-}$ peuvent être insérés sans modification et en grande concentration de façon homogène dans le polymère (jusqu'à 50% en masse). Le co-monomère hybride est synthétisé à partir du composé à cluster $Cs_2Mo_6Br_{14}$. Par une réaction de métathèse cationique, le césium est remplacé par un ammonium contenant une fonction méthacrylate. Une co-polymérisation intervient enfin entre le contre-cation et le monomère méthylméthacrylate. La charge 2- des

clusters de molybdène prévient ainsi une trop grande réticulation du matériau. Le caractère électrostatique de l'interaction copolymère-cluster minimise l'effet de la réticulation sur les propriétés physiques de la matrice résultante.

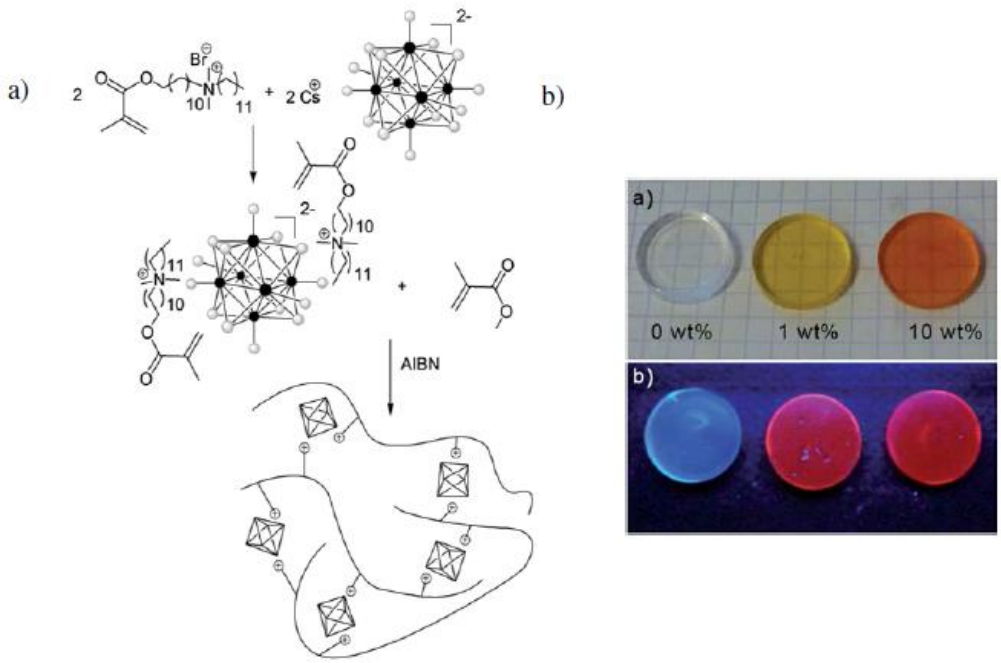


Figure 139 : a) Schéma de la synthèse d'un polymère hybride contenant des clusters de molybdène $[Mo_6Br_{14}]^{2-}$; b) photographie de pastilles de PMMA dopées par des clusters de molybdène : de 0 à 10% en masse sous lumière du jour puis sous irradiation à 365 nm – adapté de [256]

II) Elaboration de couche hybrides luminescentes et réalisation de l'HLED

Cette partie est dédiée à la réalisation de matériaux hybrides. La première stratégie a tout simplement consisté à mélanger les clusters de métaux de transition avec la résine époxy SU8. Le film a été déposé par spin coating et par impression à jet d'encre puis caractérisé par spectroscopie de photoluminescence. Ensuite, une nouvelle voie d'incorporation des clusters dans une matrice organique a été développée pour prévenir la ségrégation de phase observée dans le cas du mélange SU8/clusters. Une caractérisation optique et structurale du matériau hybride constitué des clusters $Cs_2[Mo_6I_8(OCOOC_2F_5)_6]$ et d'un copolymère P(MMA-PEG) a été réalisée. Finalement, le copolymère dopé a été déposé sur une LED commercial et le transfert de couleur du bleu vers le rouge a été démontré.

A) Mélange simple SU8-clusters

1. Méthodes expérimentales

- Synthèse des clusters $Cs_2[Mo_6I_8(OCOOC_2F_5)_6]$:

$Cs_2Mo_6I_{14}$: la synthèse de ces composés est rapportée dans la littérature [257].

Les clusters $Cs_2Mo_6I_8(C_2F_5OCO)_6$ sont obtenus à partir du précurseur $Cs_2Mo_6I_{14}$: : Une solution de pentafluoropropionate d'argent (0,935 g ; 10 ml d'acétone ; 3,42 mmol) est ajoutée à une solution de $Cs_2Mo_6I_{14}$ (1,5 g ; 0,52 mmol) solubilisé dans 20 ml d'acétone sous argon et dans le noir. Le mélange est ensuite laissé pendant 48 heures dans l'obscurité, puis filtré sur célite. La solution rouge est ensuite évaporée pour obtenir une poudre rouge-orange. L'intégrité et la pureté du composé ont été confirmés par RMN ^{19}F par la présence de deux signaux à δ = -83 ppm et δ = -120 ppm, par EDAX et par diffraction des rayons X sur des monocristaux [255].

- Formulation de l'encre :

L'encre est obtenue par simple mélange de l'encre SU8 2000.5 et des clusters $Cs_2Mo_6I_8(C_2F_5OCO)_6$ (Figure 140). Les clusters sont ajoutés à 5% en masse par rapport au monomère SU8.

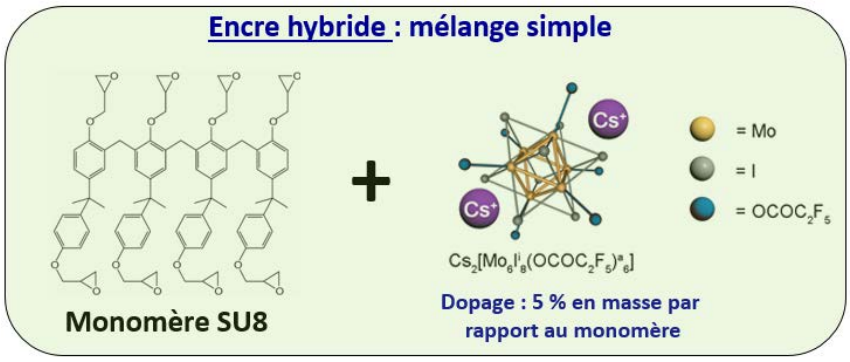


Figure 140 : Formulation : l'encre hybride est obtenue par addition du cluster $Cs_2Mo_6I_8(C_2F_5OCO)_6$ à 5% en masse par rapport au monomère de la SU8 2000.5 – l'encre SU8 2000.5 contient 14,5% en masse de monomère

- Conditions expérimentales de l'impression à jet d'encre et du spin-coating :

L'impression a été réalisée avec une tension d'actuation de 40 V, une fréquence d'éjection de 1 kHz, une distance goutte à goutte de 45 µm et une température de substrat de 50°C. L'éjection de goutte est similaire à l'encre SU8 seule et ne nécessite donc pas d'optimisation supplémentaire. A noter que le diamètre d'une goutte est de l'ordre de 90 µm. Dans les mêmes conditions, l'impression de l'encre SU8 seule conduit à un diamètre de 60 µm. L'introduction

de clusters dans l'encre SU8 semble donc améliorer l'étalement de la goutte sur le verre, probablement en raison des interactions ioniques entre les sels de clusters et la surface du verre.

Le dépôt du film par spin coating à quant à lui été effectué à une vitesse de 2500 rpm pendant 60s avec une accélération de 3000 rpm/s. L'épaisseur du film résultant est de 450 nm.

Le film mince, réticulé sous UV selon le même protocole que dans le chapitre 2, partie I), A), 3, conduit à la formation d'un réseau 3D insoluble dans la plupart des solvants.

- Caractérisations optique :

Les spectres de luminescence en couche mince ou à l'état solide ont été mesurés avec un système Hammatsu C9920-03 équipé d'une lampe xénon de 150 W, d'un monochromateur, d'une sphère d'intégration en Spectralon et d'un photomultiplicateur PMA-12.

2. Mise en forme et propriétés optiques de la couche mince hybride

La Figure 141 montre des photographies de films hybrides SU8/clusters déposés par impression à jet d'encre (a, b, c) ou par spin-coating (d). Les films imprimés présentent des morphologies non-uniformes en raison de l'effet « coffee ring ». Cependant, les couches (imprimés ou spin-coatés) montrent une bonne homogénéité au niveau microscopique. Ainsi, pour un taux de dopage de 5% en masse, le séchage du film composite ne conduit pas à une ségrégation de phase.

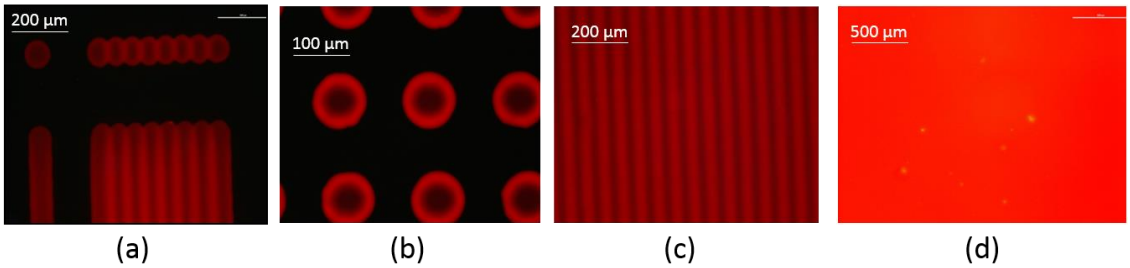


Figure 141 : Photographies prises au microscope optique polarisé d'un film hybride SU8/clusters déposé par impression à jet d'encre: a) motifs test ; b) matrice de goutte ; c) film ; ou par spin-coating : d) – longueur d'onde d'excitation $\lambda_{excitation}$ = 375 nm

Les propriétés d'émission des clusters sont conservées lorsqu'ils sont incorporés dans une matrice de SU8 (Figure 142). Lorsqu'il est excité à 375 nm, le film hybride présente une large bande d'émission centrée sur 680 nm, des coordonnées CIE (x, y) de (0,59 ; 0,28) et un rendement quantique de photoluminescence de 64% dans l'air. Ce rendement quantique figure parmi les meilleurs pour des films hybrides polymère/clusters octaédriques émettant dans les

mêmes gammes de longueurs d'ondes [242, 247]. Notons que d'autres types de films polymères photoluminescents présentant une meilleure efficacité peuvent être trouvés dans la littérature [259]. Cependant, ils sont généralement basés sur des émetteurs organiques qui peuvent souffrir du phénomène de photoblanchiment, ce qui n'est pas le cas pour les clusters octaédriques de molybdène [260] .

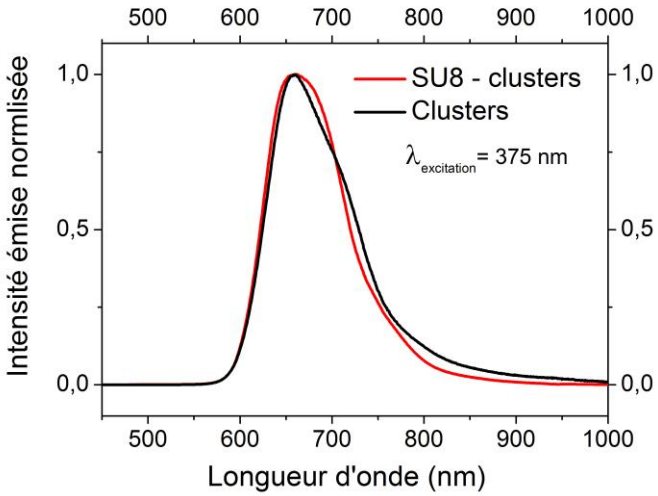


Figure 142 : Spectre d'émission normalisé pour un film hybride SU8/clusters et pour une poudre de clusters excités à 375 nm

3. Problèmes de stabilité thermodynamique de l'encre et du film

Le bon rendement quantique du film composite SU8/clusters en fait un bon candidat pour la réalisation d'HLED émettant dans le rouge. Cependant, l'encre composée de SU8 dopée aux clusters montrent des limites en termes de stabilité de l'encre et de pourcentages de dopage possibles :

- <u>stabilité de l'encre dans le temps</u> :

L'encre a été stockée pendant plusieurs mois en boite à gants et un phénomène de sédimentation a été observé. Ce phénomène d'agrégation est probablement dû aux trop faibles interactions existantes entre la SU8 et le cluster.

- <u>Ségrégation de phase à fort taux de dopage</u> :

Pour 5% de dopage en masse, le séchage de la couche n'induit pas de séparation de phases (film homogène). Cependant, le mélange ségrége pour une concentration en clusters supérieure ou égale à 10% en masse, conduisant à la formation de films non-homogènes (résultats non publiés).

Ces problèmes peuvent être résolus en augmentant les interactions entre les clusters et la matrice organique hôte. Les résultats concernant la nouvelle méthode d'incorporation développée seront présentés dans la partie suivante.

B) Couche hybride copolymère P(MMA-PEGMA)/clusters

Dans ce travail, nous présentons une nouvelle façon d'introduire des composés inorganiques polyioniques dans une matrice hôte, dans laquelle les sels ternaires inorganiques sont intégrés directement après synthèse en phase solide sans modifications chimiques, permettant de conserver les propriétés intrinsèques des clusters. Nous montrerons que la matrice hybride résultante combine la facilité de mise en œuvre des polymères organiques avec la forte phosphorescence de l'émetteur inorganique dans le rouge-NIR.

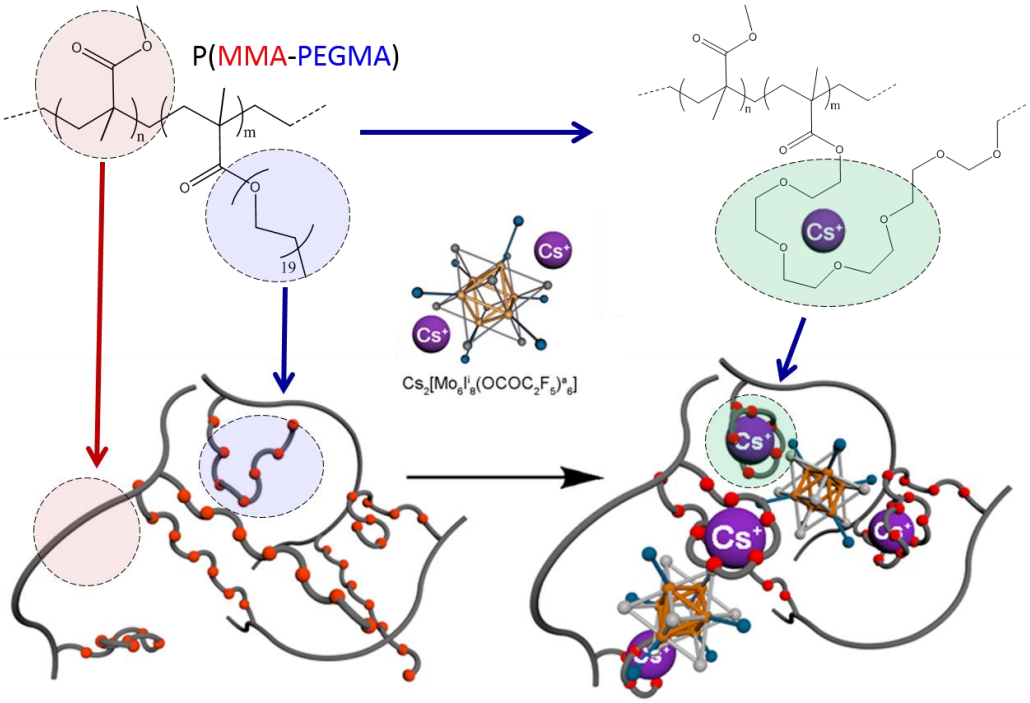


Figure 143 : Représentation schématique du nanocluster $Cs_2[Mo_6I_8(OCOOC_2F_5)_6]$ utilisé dans cette étude et de son intégration dans le copolymère P(MMA-PEGMA).

Notre nouvelle stratégie repose sur des interactions faibles (interactions de Van der Waal dipôles-ions) entre les chaînes latérales d'oxyde de polyéthylène (PEO) du monomère PEGMA et les ions alcalins qui neutralisent la charge anionique des clusters métalliques octaédriques (Figure 143).

En effet, nous avons récemment démontré que de telles interactions pouvaient être utilisées pour concevoir des clustomesogens [261]. Cependant, dans ce cas, les macrocycles d'éthers

couronnes utilisés sont coûteux et fastidieux à synthétiser [262]. Ici, l'utilisation de chaînes PEO au lieu de macrocycles devrait amoindrir la force des interactions entre les deux composants. En premier lieu, nous avons soupçonné que, en contrôlant la quantité de chaînes PEO dans les copolymères, nous adapterions les interactions inorganiques-organiques et, par conséquent, contrôlerions l'homogénéité de notre matériau hybride. Par conséquent, plusieurs copolymères P(MMA-PEGMA) contenant 1, 2 ou 5% en moles de PEGMA ont été obtenus par polymérisation radicalaire en utilisant de l'azobisisobutyronitrile (AIBN) en tant qu'initiateur radicalaire. Nous avons choisi d'intégrer le cluster dans un copolymère de PMMA en raison de ses excellentes propriétés optiques (transparent dans le visible), thermiques et mécaniques. Le sel de cluster $Cs_2Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6$ a quant à lui été choisi pour ses propriétés d'émission exceptionnelles par rapport aux sels entièrement halogénés [263]. L'intégration des clusters a été facilement réalisée à 10% en masse en mélangeant des solutions des deux précurseurs suivies de l'évaporation et du séchage du solvant.

Les copolymères (dopés ou non) ont été caractérisés par RMN ^{1}H, calorimétrie à balayage différentiel (DSC), par RMN du solide du ^{133}C et ^{19}F. En outre, les propriétés optiques d'absorption et d'émission des matériaux hybrides ont été déterminées. Finalement, un film de copolymère dopé a été mis en forme par impression à jet d'encre.

1. Synthèse et techniques de caractérisations

a) Synthèse : copolymérisation radicalaire des monomères MMA et PEGMA

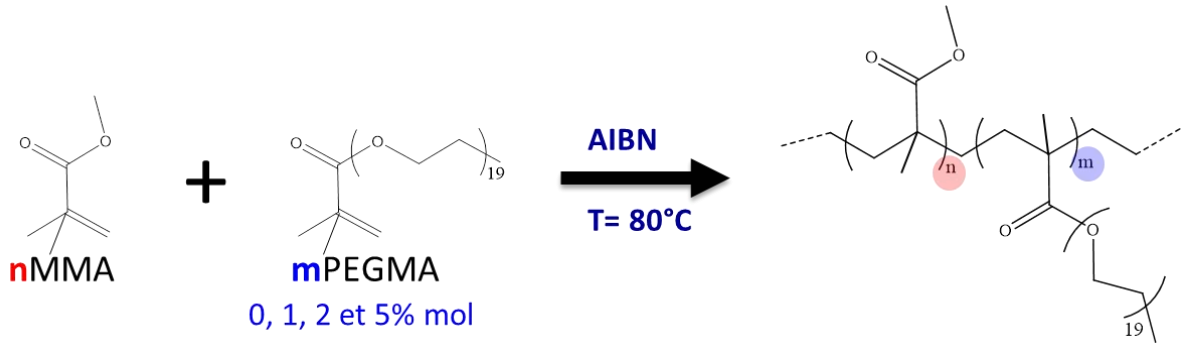


Figure 144 : Représentation schématique de la synthèse du copolymère P(MMA-PEGMA) par copolymérisation radicalaire des monomères MMA et PEGMA.

- <u>Réactifs pour la copolymérisation radicalaire</u> :

Le monomère MMA (méthacrylate de méthyle) a été acheté chez Alfa Aesar et distillé avant leur utilisation. Le monomère PEGMA (Poly(éthylène glycol)methacrylate) a aussi été acheté

chez Alfa Aesar. Avant la synthèse : l'agent initiateur présent dans le monomère PEGMA a été retiré à l'aide d'une cartouche contenant de la silice. L'AIBN a été purifié par recristallisation dans de l'éther diéthylique. Enfin, le solvant toluène (98%) a été utilisé sans purification supplémentaire. Les clusters $Cs_2Mo_6I_8(C_2F_5OCO)_6$ ont quant à eux été synthétisés à partir du précurseur $Cs_2Mo_6I_{14}$ selon la procédure rapportée précédemment dans la partie A).

- Synthèse du copolymère P(MMA-PEGMA) (Figure 144) :

Les monomères PEGMA (0, 178, 357 et 905 mg (0 ; 1,2 ; 2 et 5% en moles)) et MMA fraîchement distillés (1,88 g, 2 ml) ont été dissous dans 20 ml de toluène. La solution a ensuite été dégazée avec de l'argon pendant 15 min. Après addition de 0,2 % en masse d'AIBN par rapport au MMA, la solution a été chauffée à 80 °C sous argon pendant 24 heures pour effectuer la copolymérisation. La purification du produit a enfin été réalisée en effectuant au moins deux précipitations dans le couple de solvants toluène/méthanol (0 et 1,2%) ou toluène/éther diéthylique (2 et 5%). Le précipité obtenu a été filtré, lavé avec de l'éther diéthylique puis séché en utilisant un rotavapor. Les échantillons Pi ont été obtenus sous forme de poudre blanche après séchage sous vide pendant 17 heures. P_0, P_1C, P_2C et P_5C correspondent respectivement aux copolymères synthétisés avec 0 ; 1,2 ; 2 et 5% de PEGMA. Les copolymères dopés sont obtenus par simple mélange du cluster (10% en masse) et des composés pur (Figure 145).

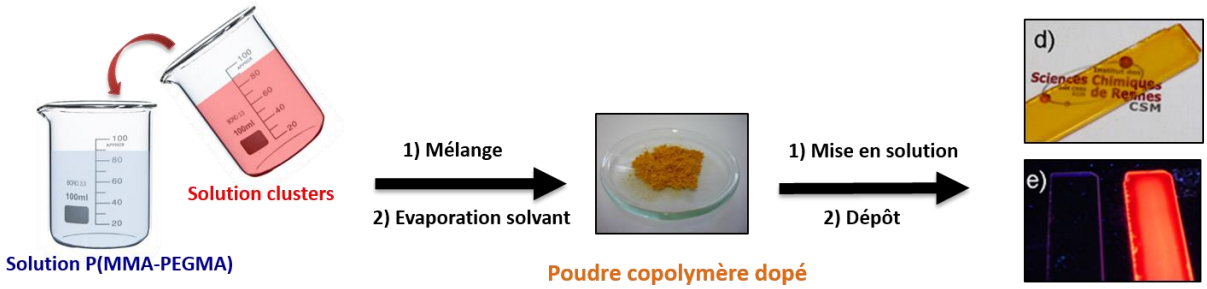


Figure 145 : Illustration schématique du procédé permettant l'obtention du copolymère dopé en poudre puis en film.

b) Méthodes de caractérisation

- RMN ^{1}H :

Les mesures RMN ont été réalisées avec un spectromètre RMN Bruker Ascend 400 MHz. Tous les pics ont été référencés par rapports aux signaux méthyliques du TMS à $\delta = 0$ ppm.

- RMN solide du ^{133}Cs et ^{19}F :

Les mesures de RMN du solide ont été effectuées avec un spectromètre Bruker 600 Avance III et une fréquence de Larmor F de 78,71 MHz (14 Teslas) pour le ^{133}Cs et avec un spectromètre Bruker 300 Avance I avec une fréquence de Larmor F de 282 MHz (7 Teslas) pour le ^{19}F. Pour le ^{133}Cs, la fréquence de rotation de l'angle magique (MAS) a été réglée à 15 kHz, avec une tête de sonde MAS 2,5 mm double résonnance, une séquence d'impulsion d'une durée de 1,31 µs avec à un délai écho de 1,33 ns. Concernant le ^{19}F, plusieurs fréquences MAS ont été employées (17 et 30 kHz) avec une tête de sonde MAS 2,5 mm double résonnance, une impulsion unique d'une durée de 1,85 µs correspondant à un champ radiofréquence de 135 kHz (angle de basculement de l'aimantation de 90° dans les deux cas). Le délai imposé après chaque cycle est de 1 seconde. Cette valeur est suffisamment longue pour assurer une relaxation complète du système de spins. La température a été contrôlée à l'aide de l'unité VTU interne du spectromètre. Les spectres ^{19}F et ^{133}C ont été référencés respectivement avec des solutions 0,01M BF_3OEt_2 (δ_{iso} = -152 ppm) et 0,2M CsBr (δ_{iso} = 4,5ppm).

- Analyse thermique :

Les mesures DSC (Differential Scanning Calorimetry) ont été réalisées à 10 K/min avec un appareil DSC 200 F3 Maia NETSCH.

- Caractérisation optiques :

Les mesures d'absorption UV-vis ont été effectuées avec un spectrophotomètre UV-Vis-NIR Varian Cary 5000. L'acétonitrile a été utilisé comme solvant en raison de sa faible longueur d'onde de coupure (200 nm).

Comme pour les films hybrides SU8/clusters, les spectres de luminescence et les rendements quantiques à l'état solide ont été mesurés avec un système Hammatsu C9920-03. Les cycles de mesure du rendement quantique ont été effectués en irradiant les échantillons dans une sphère intégrante dont l'atmosphère interne est contrôlée par une entrée de gaz.

Les mesures de déclin de phosphorescence ont été effectuées à l'aide d'une photodiode silicium APD110A Thorlabs et d'un laser à commutation Q MPL-F-355 CNI (355 nm) avec des impulsions d'une durée de 2 ns, d'une puissance 6,1 mW et d'une fréquence de 6 kHz. Les réponses ont été enregistrées à l'aide de l'oscilloscope Lecroy à 12 bits HDO4022 (200 MHz) en moyennant sur 1000 mesures.

Les profils d'intensité lumineuse d'émission de films imprimés et de gouttes ont été extraits à l'aide d'une source lumineuse couplée à un microscope optique. Pour les HLEDs, les mesures

d'électroluminescence ont été réalisées sous atmosphère inerte avec des diodes UV (SM1206UV-395-IL) achetées chez Bivar. La tension de diode, maintenue constante pour l'ensemble de l'échantillon (3 V, 5 mA), a été pilotée à l'aide d'un Keithley 2636A. Les spectres d'émission correspondants ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre IDIL USB4000FL (logiciel Oceanview). Le temps d'intégration (100 ms) ainsi que la distance fibre optique/diode ont été fixées pour les différentes HLEDs.

- Procédé d'impression jet d'encre :

P_1C a été solubilisé dans du toluène à 1% en masse et filtré avant l'impression. Tous les dépôts ont été effectués à une fréquence d'éjection de 1 kHz avec un espacement des gouttes à goutte égal à 45 µm. La température du support du substrat a été fixée à 50 °C pour réduire l'effet « coffee ring ». Les motifs résultant ont été séché dans un four à 80 °C pendant 10 minutes pour évaporer les traces solvants restantes.

2. Caractérisation du copolymère dopé et non dopé

a) Propriétés de structure du copolymère non dopé : RMN du ^1H

La quantité de chaînes PEO latérales liées à la chaîne principale du polymère a été évaluée en comparant les intégrations des signaux RMN ^1H situés à 3,62 ppm caractéristiques des protons appartenant au groupe méthyle du monomère méthacrylate de méthyle, avec le signal à 3,67 ppm correspondant aux protons méthylène des chaines PEO (Figure 147). Plus la quantité de PEGMA est élevée et plus la contribution du signal à 3,67 ppm est importante.

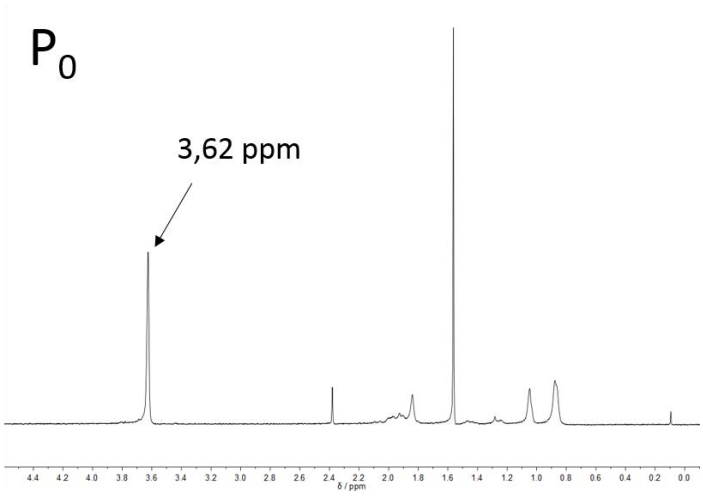


Figure 146 : RMN ^1H (400MHz, $CDCl_3$) du copolymère non-dopé P_0 correspondant à du PMMA (0% de PEGMA)

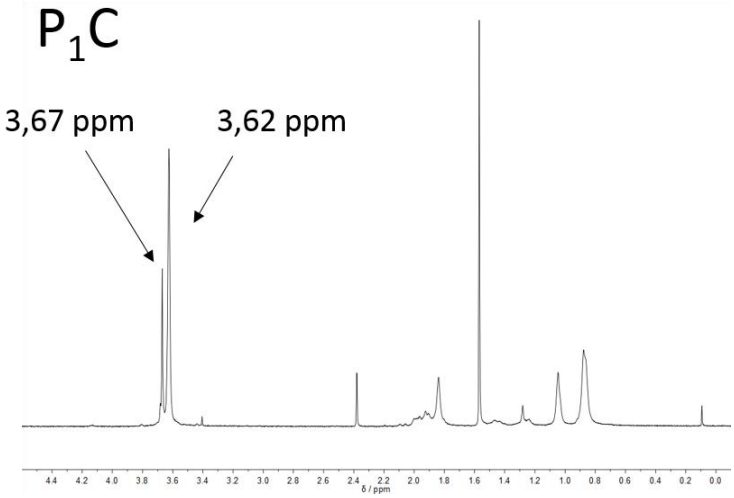


Figure 147 : RMN ^1H (400MHz, $CDCl_3$) du copolymère non-dopé P_1C

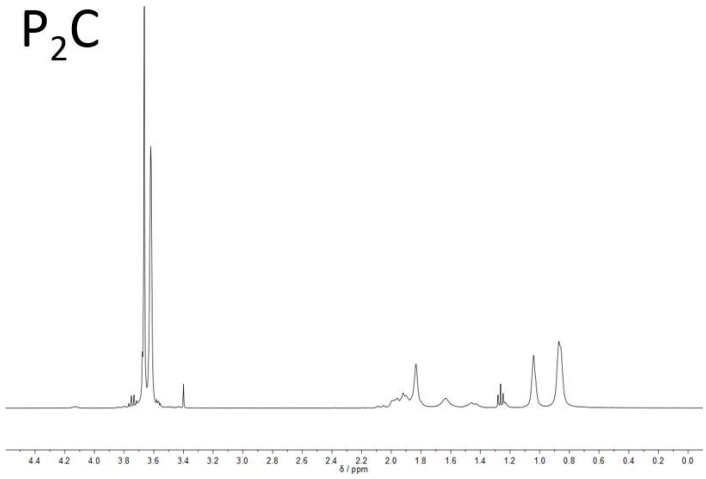


Figure 148 : RMN ^1H (400MHz, $CDCl_3$) du copolymère non-dopé P_2C

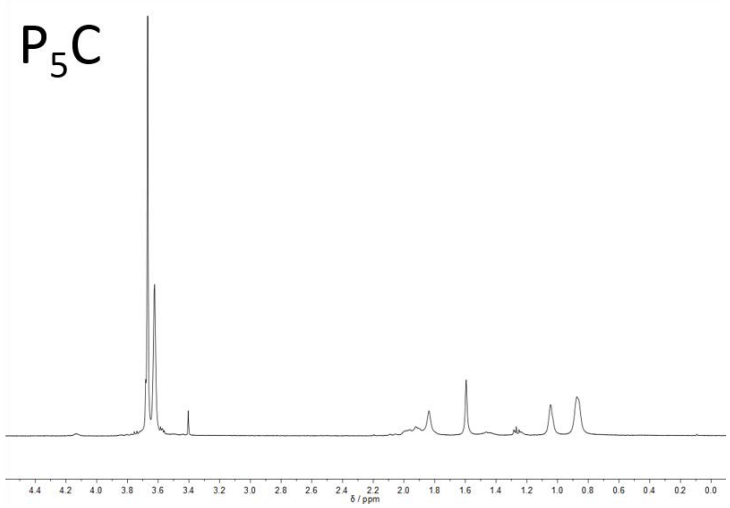


Figure 149 : RMN ^1H (400MHz, $CDCl_3$) du copolymère non-dopé P_5C

b) Interaction copolymère/clusters : RMN solide du ^{133}Cs et ^{19}F

Des mesures par RMN MAS (MAS : Magic Angle Spinning) du ^{133}Cs et ^{19}F ont été réalisées pour étudier les interactions clusters-copolymère. Elles ont été réalisées pour les échantillons suivant : le cluster $Cs_2Mo_6I_8(C_2F_5OCO)_6$ seul, les copolymères dopés P_1C, P_2C et P_5C et un mélange de PMMA pur (P_0) et de clusters (10% en masse).

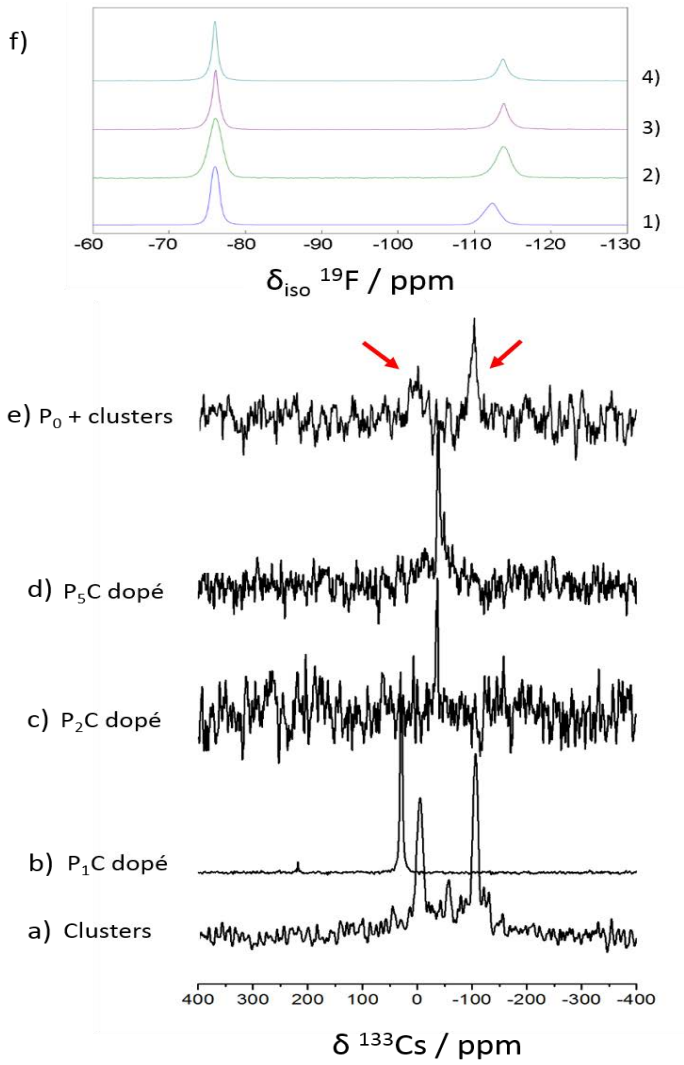


Figure 150 : Spectres RMN MAS du ^{133}Cs pour : a) poudre de $Cs_2Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6$; b) P_1C, c) P_2C, d) P_5C, e) mélange de $Cs_2Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6$ et de PMMA P_0 - f) Spectres RMN MAS du ^{19}F de : 1) $Cs_2Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6$, et des copolymères dopés : 2) P_1C, 3) P_2C and 4) P_5C - II) de la poudre $Cs_2Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6$ et du copolymère P1C

Pour la RMN du ^{19}F, les spectres réalisés à haute vitesse de rotation (30 kHz) ne présentent aucune différence majeure entre les différents composés, en particulier au niveau des déplacements chimiques (δ_{iso}, cf. Tableau 28). En revanche, les spectres obtenus à plus basses vitesses (17 kHz) montrent des différences au niveau des peignes de boucles de rotations. En

effet, la reconstruction des spectres a mis en évidence des valeurs anisotropes dissimilaires (δ_{CS} et η_{CS}, cf. Tableau 28). L'anisotropie est reliée à la forme du nuage électronique des atomes de fluor, qui va notamment dépendre de l'environnement chimique local des atomes. Ainsi, des différences dans les paramètres anisotropes entre le cluster seul et les copolymères indiquent un changement d'environnement local pour les atomes de fluor.

(C_2F_5)	Composante 1 (3 fluors équivalent du CF_3)						Composante 2 (2 fluors équivalent du CF_2)					
	δ_{iso}(ppm)	W(ppm)	gl	δ_{CS}(ppm)	η_{CS}	%	δ_{iso} (ppm)	W(ppm)	gl	δ_{CS} (ppm)	η_{CS}	%
a	-76	1.9	0.6	45	0.54	61	-112	3.5	0.88	79	0.51	39
b	-76	2.5	0.67	44	0.52	59	-114	3.0	0.34	63	0.87	41
c	-76	1.9	0.41	39	0.33	60	-114	2.5	0.17	52	1	40
d	-76	1.5	0.26	46	0.03	60	-114	2.3	0.01	59	0.2	40

Tableau 28 : Paramètres d'ajustements anisotropiques des spectres RMN MAS ^{19}F pour $Cs_2Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6$ (a) ; P_1C (b) ; P_2C (c) et P_5C (d) – W représente la largeur des signaux, δ_{CS} et η_{CS} les paramètres d'anisotropie

Pour la RMN MAS du ^{133}Cs (Figure 150 a, b, c, d, e), un changement au niveau du nombre de signaux ainsi qu'un décalage significatif de leur position est observé lorsque le sel ternaire est intégré dans la matrice de copolymère. Les gammes de déplacement chimiques isotropes observées dans la littérature sont comprises entre -140 et 250 ppm [264, 265], démontrant ainsi que les variations obtenues traduisent un changements significatif de l'environnement chimique des atomes de césium. Pour le cluster seul, les deux signaux observés (-4,97 et -106,52 ppm) correspondent aux deux positions cristallographiques des cations dans la structure du sel ternaire, dénotant un environnement chimique non équivalent. Pour les copolymères dopé avec des clusters, un seul signal est observé (-30,69 ; -36,56 et -37,92 ppm pour P_1C, P_2C et P_5C respectivement), ce qui signifie que l'environnement chimique des deux cations Cs^+ du sel de cluster est similaire (i.e chaines PEO). Pour vérifier qu'il ne s'agit pas d'un effet de simple mélange des clusters et du copolymère, une contre-mesure a été effectuée sur l'échantillon P_0 (PMMA pur) dopé avec des clusters. Bien que le rapport signal sur bruit soit beaucoup plus faible (cluster à 10 % massique), aucun changement n'a été observé par rapport au cluster seul (Figure 150, e) ; flèches rouges), ce qui signifie que les différences de signaux sur les spectres RMN MAS du ^{133}Cs sont bien dues à l'interaction entre les cations Cs^+ et les chaines PEO.

c) Propriétés thermiques et optiques : T_G, absorption, émission et durée de vie des états excités

L'augmentation du rapport molaire PEGMA/MMA a un fort effet plastifiant sur le copolymère pur. En effet, les mesures de calorimétrie à balayage différentiel (DSC) montrent que la température de transition vitreuse diminue de 118 ° C pour le PMMA pur à 36 ° C pour un

copolymère contenant 5% en moles de PEGMA (cf. Tableau 29). Ce comportement, est lié aux chaînes latérales de PEO qui augmentent la distance entre les chaînes principales de polymère et donc le volume libre. L'introduction de 10% en masse de clusters dans la matrice organique affecte également la valeur de T_G. Bien qu'un effet plastifiant soit observé pour les polymères à faible rapport molaire PEGMA/MMA, une augmentation de la T_G est observée pour P_5C montrant ainsi que les interactions nanoclusters-polymères conduisent à une rigidification de la matrice organique.

Échantillon	PEGMA (Mol%)	T_G [a)] (°C)	ϕ		t [µs]	
			N_2	Air	Air	N_2
P_0	-	(118)	-	-	-	-
P_1C	1.2	77 (95,5)	51	8	30 (0,53) 80 (0,47)	30 (0,20) 200 (0,80)
P_2C	2	66 (64)	51	12	30 (0,59) 90 (0,41)	30 (0,14) 190 (0,76)
P_5C	5	42.5 (36)	51	8	20 (0,05) 70 (0,95)	50 (0,10) 210 (0,90)

Tableau 29 : Température de transition vitreuse (T_G), valeurs des rendements quantiques absolus de photoluminescence (ϕ) calculée sous une atmosphère d'air et de Argon et durée de vie des états excités (t) (contribution entre parenthèses) pour les différents copolymères dopés - [a)] (la valeur entre parenthèses est donnée pour le copolymère pur)

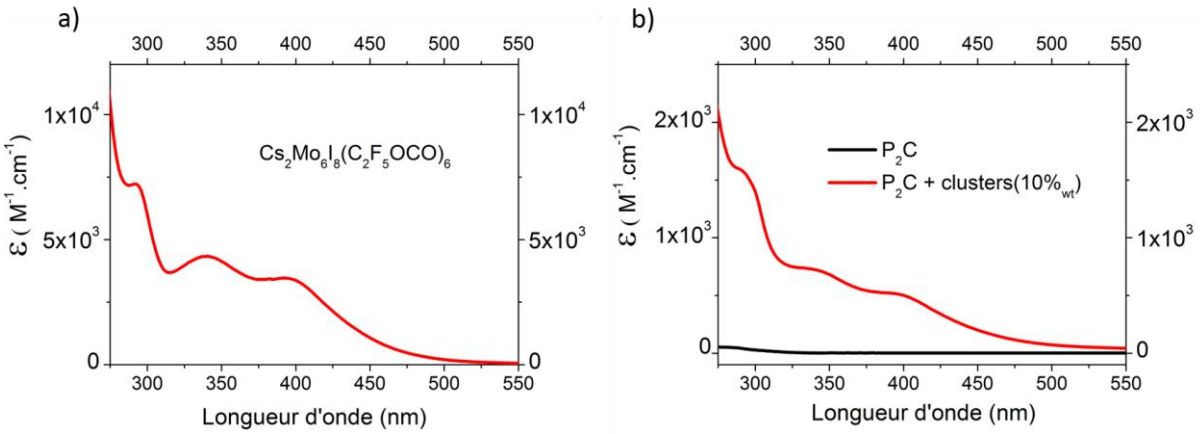


Figure 151 : Spectres d'absorption mesurés dans l'acétonitrile du : a) cluster seul (0,125 mM) ; b) copolymère P_2C pur (ligne noire) et dopé (ligne rouge) (0,5 mM)

Les mesures d'absorption, réalisées dans l'acétonitrile pour tous les échantillons, montrent que les copolymères purs possèdent une très faible absorption après 320 nm (Figure 151, b). Ainsi, les spectres d'absorption des copolymères dopés contiennent principalement les bandes d'absorption de clusters situées entre 350 et 500 nm (Figure 151, a). La gamme de longueur

d'onde située dans l'UV-bleu semble donc être la plus appropriée pour irradier les clusters et obtenir une forte émission dans rouge-NIR.

Les polymères dopés ont ensuite été déposés sur des substrats de quartz et irradiés à 370 nm lampe xénon pour observer la bande d'émission de phosphorescence des clusters, centrée autour de 680 nm (Figure 152, a). La gamme de longueur d'onde d'émission du cluster est conservée dans la matrice organique et ne varie pas significativement d'un copolymère à l'autre. En outre, les mesures de rendement quantique absolu (AQY), réalisées alternativement dans l'air ou dans l'azote, montrent une amélioration parfaitement réversible de l'AQY de 12 % à 50 % (Figure 152, b). Un tel changement dans l'efficacité lumineuse est dû à l'extinction des états excités du cluster par l'oxygène triplet [266]. Ce phénomène physique, induit par la diffusion de l'air dans la matrice, est parfaitement réversible puisqu'il n'implique aucune dégradation du matériau.

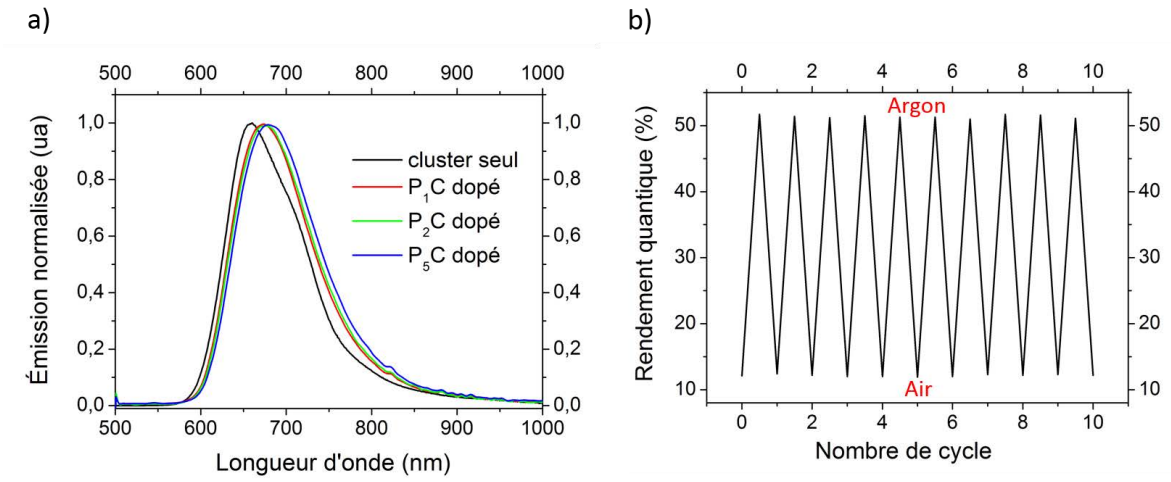


Figure 152 : a) Spectres d'émission normalisés à $\lambda_{excitation}$ = 370 nm du cluster $Cs_2Mo_6I_8(OCOC_2F_5)_6$ (ligne noire), de P_1C dopé (ligne rouge), P_2C dopé (ligne verte) et P_5C dopé (ligne bleue) ; b) Evolution du rendement quantique de photoluminescence absolu à $\lambda_{excitation}$ = 370 nm pour le film de P_2C dopé sous air/atmosphère Argon

Le déclin des états excités a été déterminé à l'aide d'un laser YAG irradiant les échantillons à 355 nm. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 29. Dans tous les cas, les profils temporels de déclin de l'émission peuvent être modélisés avec deux composantes, comme nous l'avons déjà observé lorsque le même cluster est intégré dans une matrice de polyuréthane [258]. Ce résultat sous-entend que la phosphorescence provient de deux populations d'états d'énergie émissifs. Les mesures sous flux d'azote montrent une augmentation de la composante la plus longue de 80 µs à 200 µs, correspondant bien au comportement d'extinction dynamique des colorants phosphorescents par l'oxygène moléculaire [267]. En effet, une durée de vie de phosphorescence de 200 µs est bien équivalente à la durée de vie d'émission habituelle du cluster, observée dans une solution entièrement dégazée [268]. En outre, les valeurs des durées de

vie sous azote sont identiques pour les trois copolymères dopés, ce qui est cohérent avec les valeurs de rendements quantiques absolus obtenus sous azote. Par conséquent, ces expériences montrent que la méthode d'intégration développée dans ce travail n'affecte pas les propriétés d'émission des clusters purs.

3. Mise en forme du matériau hybride : Impression à jet d'encre

Dans la partie précédente, des films minces photoluminescents obtenus par simple mélange des clusters (5% en masse) et de l'encre époxy SU8 2000.5 ont été déposés par impression à jet d'encre. Suivant la même procédure, le copolymère P_1C a été imprimé sur des substrats de verre. La Figure 153 montre un film et une matrice de gouttes imprimées sous irradiation UV à 370 nm.

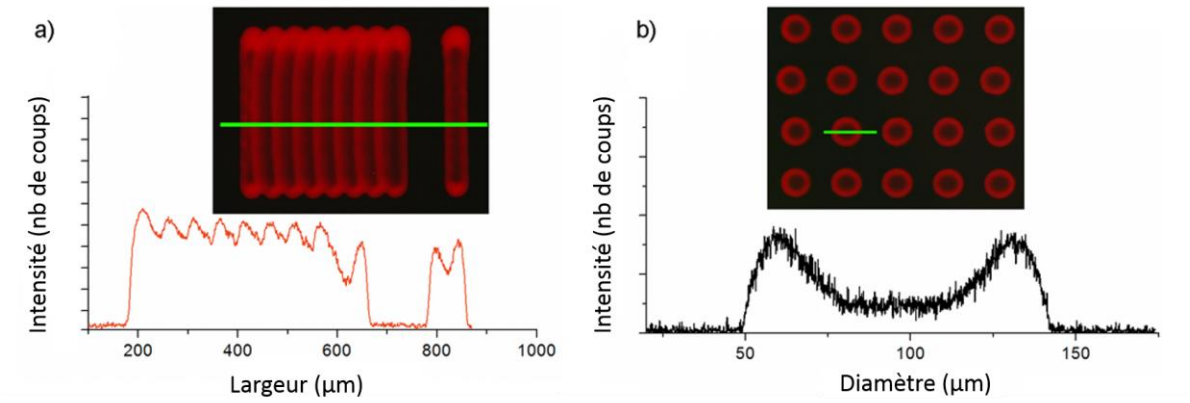


Figure 153 : Motifs imprimés du copolymère P_1C sous l'excitation UV (370 nm) et profils colorimétriques correspondants pour a) films minces et b) matrice de gouttes

Contrairement au film mince SU8 précédemment imprimé (dopé à 10 %), le film imprimé P_1C montre une bonne homogénéité locale, indiquant qu'aucune ségrégation de phase ne se produit lors du processus de séchage. Cette observation met en évidence l'importance des chaînes PEO pour la conception d'un copolymère hybride dopé thermodynamiquement stable.

Enfin, les profils d'intensité d'émission lumineuse (Figure 153, a et b) mettent en évidence l'effet « coffee ring », avec une épaisseur plus importante sur les bords qu'au centre des gouttes ou des lignes. Pour conclure, les fortes valeurs de rendements quantiques combinées à un fort taux de dopage possible sans phénomène d'agrégation font de ce copolymère un excellent candidat pour des applications optiques.

C) Application : combinaison d'une LED commerciale et du copolymère dopé avec des clusters

Cette partie est consacrée à la réalisation de l'HLED. Dans un premier temps, je présenterai brièvement les résultats sur le développement des OLEDs bleues. Enfin, le copolymère hybride PMMA-PEGMA dopé P_1C a été déposé sur une LED UV-bleue commerciale et le transfert de couleur a été démontré. L'ensemble des matériaux OLED ont été achetés chez Luminescence Technology Corp. (Lumtec).

1. OLED bleues : problèmes de stabilité électrique et de reproductibilité

Cette partie présente les résultats sur les diodes électroluminescentes organiques bleues fabriquées par évaporation thermique. Une OLED consiste en plusieurs couches organiques prisent « en sandwich » entre deux électrodes (Figure 154, a).

La première étape a été de choisir les matériaux pour réaliser l'OLED. Dans un deuxième temps, nous avons choisi une structure d'OLED avec des matériaux déposables par évaporation, ayant des niveaux HOMO-LUMO adaptés pour une injection, un transport et une recombinaison efficace des porteurs de charges. L'architecture présentée sur la Figure 154 a) est la suivante : ITO/2-TNATA/NPB/BSBF/TSPO1/Alq3/LiF/Al.

L'ITO et l'aluminium forment respectivement l'anode et la cathode. La couche 2-TNATA possède un niveau HOMO intermédiaire au niveau de fermi de l'ITO et au niveau HOMO du NPB, améliorant ainsi l'injection des trous dans cette dernière (HIL). La couche de NBP est quant à elle une couche transporteuse de trous (HTL) alors que le BSBF est la couche émissive bleue (EML). Ensuite, la profondeur du niveau HOMO du TSPO1 (HBL) lui donne des propriétés bloquantes pour les trous et excitons provenant de la couche émissive. Enfin, la couche d'Alq3 joue un rôle similaire au 2-TNATA mais au niveau de la cathode (injection et transport d'électron). L'évaporation d'une couche de LiF (1 nm), suivie du dépôt de l'aluminium permet de créer une fine couche de dopage dans l'Alq3 [269], probablement selon le mécanisme suivant [270] : 3 LiF + Al + 3 Alq3 -> AlF_3 + 3 Li^+, $Alq3^-$. Le dopage de type n donne lieu à une diminution de la hauteur et de la largeur de la barrière d'énergie à l'interface Alq3/Al, améliorant ainsi l'injection d'électron à la cathode.

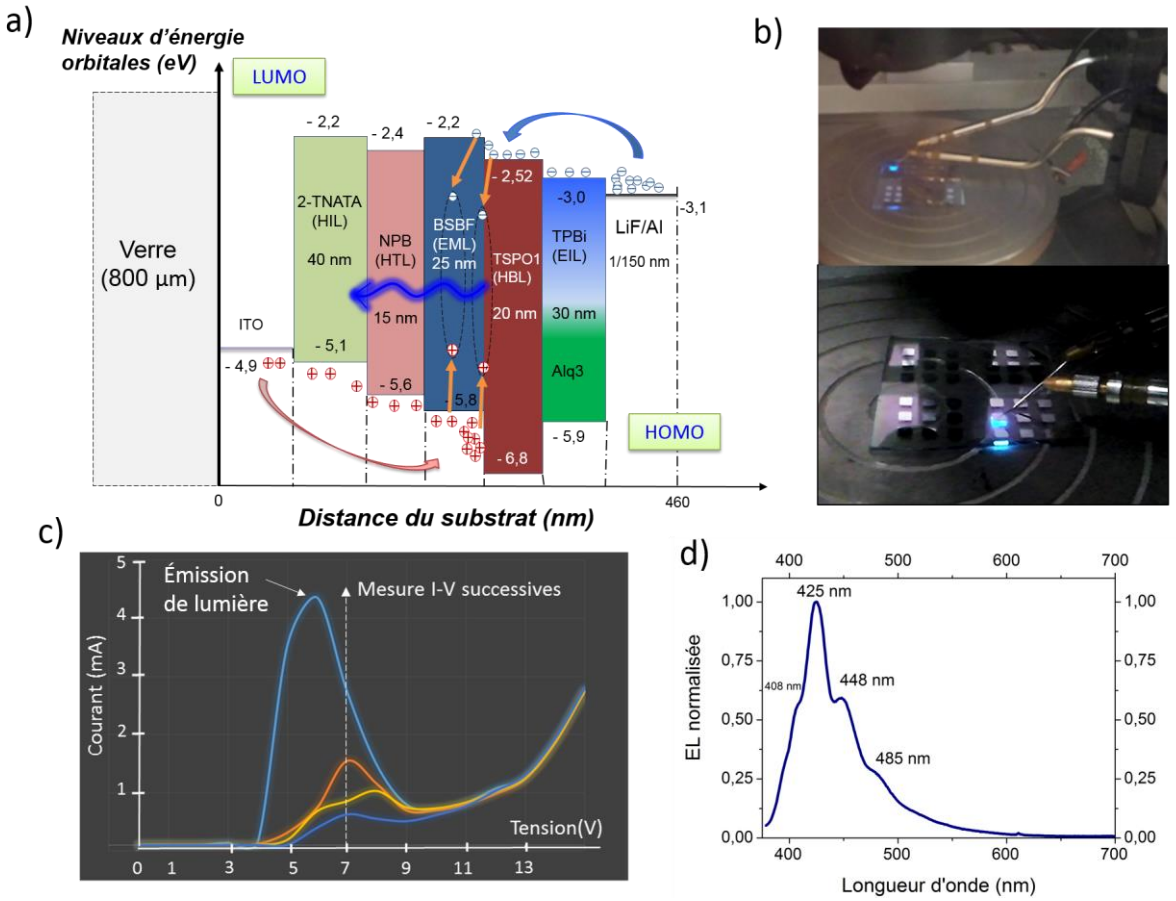


Figure 154 : a) Diagramme d'énergie orbitalaire de l'OLED avant contact; b) photographies des OLEDs bleues correspondante ; c) caractéristiques courant-tension correspondantes avec plusieurs mesures successives ; d) spectre d'électroluminescence pour une tension de 9V correspondant à l'émission du BSBF dans la structure OLED présentée en a)

Les Figure 154 c et d) présentent respectivement le graphe courant-tension et le spectre d'électroluminescence pour l'OLED à base de BSBF. L'OLED émet une lumière bleu intense et pour une tension supérieure à 7 V, une large bande d'émission centrée sur λ_{max} = 425 nm est observée. Les spectres de photoluminescence du 2-TNATA, du NPB montrent un maximum d'émission pour λ_{max} > 465 nm alors que celui du BSBF est à 410 nm. Ainsi, la zone de recombinaison principale se trouve probablement à l'intérieur de la couche de BSBF ou à son interface avec le TSPO1 car aucune bande d'émission significative n'est observée à 540 nm (maximum de l'électroluminescence de l'Alq3, mesuré mais non présenté).

Cependant, l'OLED est électriquement peu stable, présentant une dégradation progressive des caractéristiques I-V pour des mesures successives (Figure 154, c). Pour ces dispositifs, les OLEDs « claquaient » au bout de la cinquième/sixième mesure. Il est intéressant de remarquer que l'émission de lumière coïncide avec le maximum de la première augmentation (« bosse ») de courant. Comme décrit par Wang et al. [271], la dégradation des couches TSPO1 et BSBF via

les interactions trous-excitons pourrait être responsable des instabilités électriques. En effet, il a été montré qu'une couche bloqueuse de trous (TSPO1) induit une forte accumulation de trous à l'interface HBL/EML, conduisant à la présence de champs électrique intenses et à de fortes interactions entre les trous et les excitons. Une zone de recombinaison très fine due à l'HBL, implique donc une excitation plus fréquente des molécules, induisant leurs dégradation à l'interface essentiellement par interaction entre les polarons positifs et les excitons (extinction de luminescence et dégradation chimique de molécules). Un parallèle peut être fait entre ce processus et le phénomène de photoblanchiment, pour lequel la dégradation des molécules est provoquée par une réaction photochimique.

Cette hypothèse est cohérente avec l'augmentation du courant observée avant l'émission de lumière. Les trous seraient injectés à partir de 4V et l'augmentation du courant pour chaque cycle serait due à une dégradation de la couche TSPO1, autorisant plus de trous à passer avant l'injection d'électrons et la recombinaison des charges. Une solution consisterait à enlever la couche TSPO1 et rajouter une couche transporteuse d'électrons entre le NPB et le BSBF pour diminuer la vitesse de trous dans l'OLED et obtenir un meilleur équilibre du transport des deux types de charges [272] .

Mise à part le problème de stabilité électrique, nous avons été confrontés à un manque de reproductibilité du procédé de fabrication, probablement dû à une dégradation des produits OLED par la faible quantité d'oxygène et d'eau présents dans la boite à gant de stockage. Des mesures de photoluminescence, effectuées sur le BSBF à deux mois d'intervalle, ont en effet confirmé cette hypothèse avec une dégradation de plus de 80% du rendement quantique absolu de photoluminescence.

Les multiples problèmes rencontrés aux cours du développement des OLEDs bleues, combinés aux prix très élevés des matériaux (BSBF, 500 € / gramme), nous ont poussés à utiliser des LED bleues CMOS commerciales qui sont plus fiables, stables et abordables que les OLEDs (1,40 € / pièce).

2. LED bleues commerciales

Par conséquent, les copolymères dopés émettant dans le rouge-NIR ont été combinés avec une LED UV-bleues commerciale (SM1206UV-395-IL, Bivar) pour démontrer leurs potentialités dans des applications d'affichage ou d'éclairage. Pour ce faire, un film mince de P_1C a été déposé sur une LED UV-bleu (400 nm). Les photographies des LEDs bleues et rouges sont présentées sur la Figure 155 c et f).

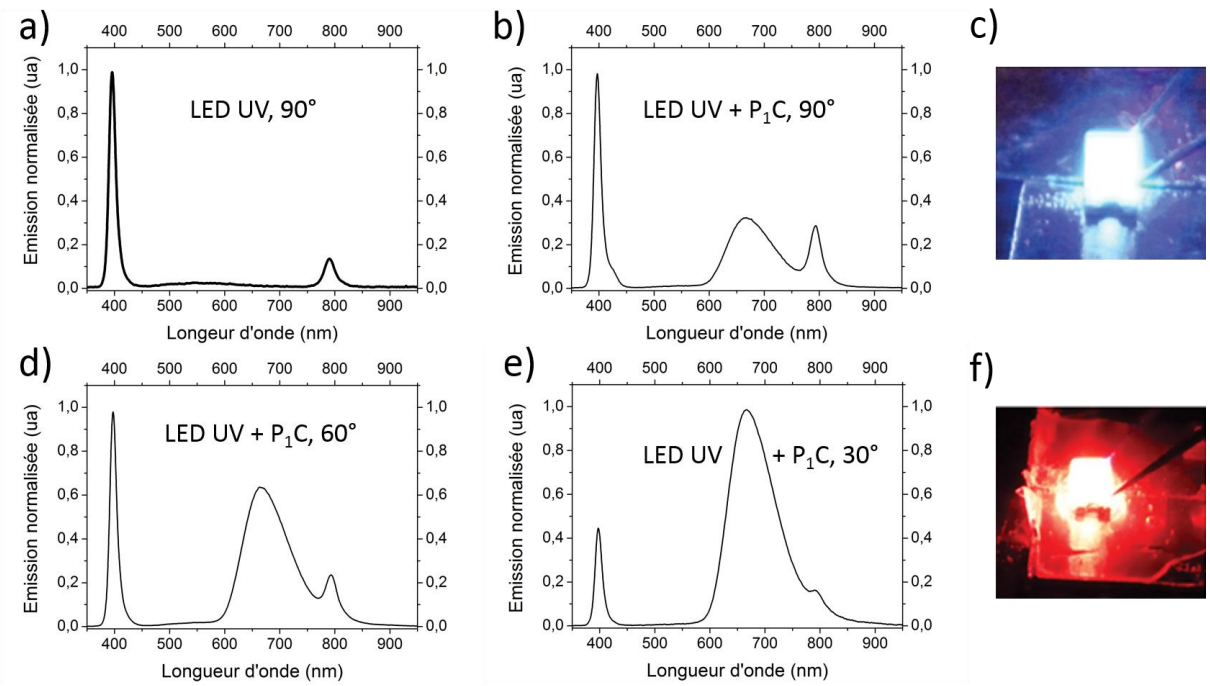


Figure 155 : Spectres d'électroluminescence enregistrés à V = 3V pour : a) une LED UV commercial à 400 nm ; pour une LED UV recouverte de P_1C enregistrée à différents angles de vue : b) 90 ° ; d) 60 ° et e) 30 ° ; Photographies d'une diode bleue (c) et recouvertes de P_1C (f).

Les spectres d'émission ont été enregistrés pour les LEDs, avec et sans couche externe de copolymère, et avec différents angles de vue (Figure 155). Le spectre d'émission de la LED UV-blue possède deux bandes, la plus intense à 400 nm et l'harmonique du second ordre située à 800 nm (Figure 155, a). Une fois recouverte, les spectres d'émission dépendent de manière significative de l'orientation de la fibre optique utilisée pour enregistrer le signal par rapport au plan de la LED. À 90 °, le transfert d'énergie radiatif du bleu au rouge n'est que partiel car la couche de copolymère n'est pas assez épaisse pour absorber toute la lumière UV (Figure 155, b). En conséquence, la composante bleue de l'émission est plus intense que la rouge. Lorsque l'angle diminue, l'émission rouge du cluster devient plus forte par rapport à l'émission de la LED bleue sous-jacente (Figure 155, d et e). Ce phénomène, bien connu, est principalement dû à la capacité du copolymère à guider la lumière émise.

En outre, comme cela a été démontré sur la Figure 152 b), les mesures d'AQY sous air et sous argon mettent en évidence l'extinction de luminescence des états excités triplet du cluster par l'oxygène triplet, avec génération de l'oxygène singulet émissif dans le NIR à 1270 nm. Par rapport au PMMA pur (Figure 156), l'introduction de PEO en position latérale augmente la perméabilité aux gaz des matrices hybrides conduisant à des matériaux fortement sensibles à l'O_2. Cette sensibilité élevée est mise en évidence par la détection de l'émission de ^1O lorsque

le copolymère P_1C dopé est déposé sur une diode UV-bleue. Comme le montre la Figure 156, l'irradiation du nanocomposite par la LED bleue sous-jacente conduit effectivement à l'apparition d'une bande d'émission faible centrée sur 1270 nm, liée à l'émission de l'oxygène singulet. Par conséquent, un dispositif simple constitué d'une LED UV recouverte de notre copolymère pourrait agir comme un générateur d'oxygène singulet, d'intérêt particulier pour les thérapies photodynamiques comme dans la dermatologie par exemple, pour le traitement du mélanome. Bien que très simple, ces exemples montrent le fort potentiel de ce copolymère hybride phosphorescent rouge comme couche de conversion externe pour des applications optiques ou biologiques.

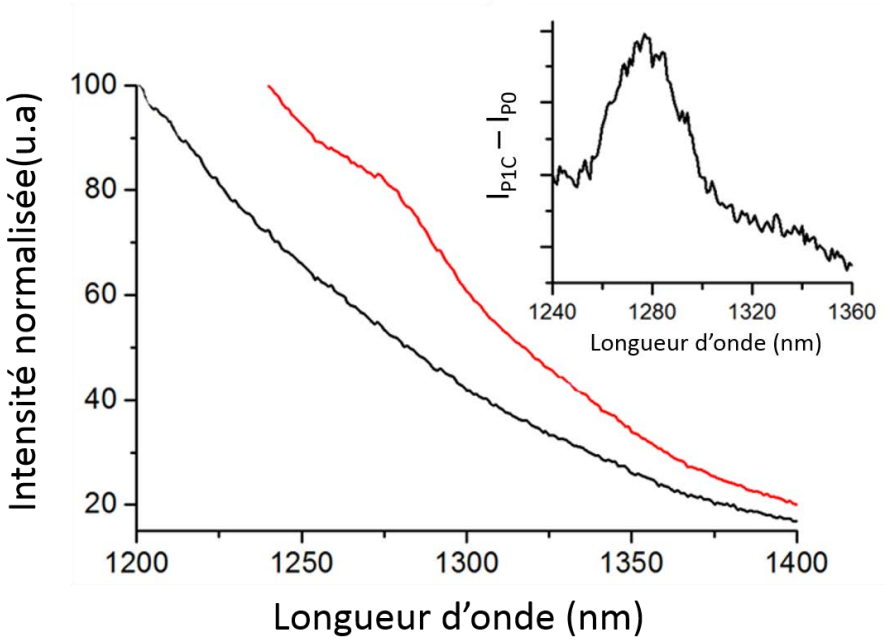


Figure 156 : Spectres d'émission obtenus pour un film mince dopé P_0 non perméable aux gaz (en noir) et P_1C (en rouge);l'insertion représente la soustraction des deux spectres et met en évidence la production d'oxygène singulet

D) Conclusion

En conclusion, ce travail présente une nouvelle approche permettant d'intégrer les clusters octaédriques métalliques ioniques ou polyioniques dans des polymères organiques. Cette méthode innovante facile à mettre en œuvre conduit à des matériaux hybrides stables et possédants d'excellentes propriétés d'émission. Nous avons démontré que les interactions entre les chaînes latérales d'oxyde de polyéthylène (PEO) d'un copolymère organique et les ions alcalins du sel inorganique offrent une manière élégante et stable d'intégrer les composés

nanométriques inorganiques dans des matrices polymères organiques. En conséquence, ce travail présente le premier exemple de copolymère hybride à base d'acrylate dans lequel un cluster métallique, à savoir le $Cs_2Mo_6I_8(C_2F_5OCO)_6$, est incorporé de façon homogène à 10% en masse par simple mélange. Cette méthode d'intégration « douce » permet de transférer l'ensemble des propriétés optiques du sel inorganique à la matrice hybride, ce qui conduit, dans notre cas, à un copolymère hybride phosphorescent rouge-NIR présentant un rendement quantique de photoluminescence de 51 % sous une atmosphère inerte. Ce copolymère photoluminescent peut être déposé par impression à jet d'encre sans ségrégation de phase et présente de bonnes potentialités pour des applications optoélectronique et biologique.

Conclusion générale

A l'origine, l'objective de cette thèse était de démontrer la faisabilité du pilotage d'une HLED contenant des clusters métalliques phosphorescents dans le rouges synthétisés à l'ISCR, par des transistors fabriqués par impression à jet d'encre. Pour atteindre ce but, le projet a été divisé en deux parties :

I) La fabrication et l'optimisation de transistors organiques par photolithographie puis le transfert technologique vers l'impression à jet d'encre.
II) Parallèlement au développement des transistors, je me suis attaché à la conception de matériaux hybrides luminescents pour la réalisation d'HLED.

I) Pour la partie transistor, le projet avait pour objectif de développer des transistors de type n fabriqués par impression à jet d'encre pour diminuer les coûts de production liés aux techniques classiques de fabrication. Les études expérimentales effectuées dans cette thèse nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- Nous avons obtenu une meilleure compréhension des facteurs influençant l'injection de charges mais aussi la stabilité électrique pour un transistor de géométrie grille basse/contacts bas avec le semi-conducteur fullerène C_{60} évaporé. Nous avons observé une dépendance entre les paramètres électriques et l'efficacité de l'injection. Plus important encore, nous avons démontré que la résistance de contact est d'une part gouvernée par la morphologie du SCO au niveau des électrodes et d'autre part indépendante du travail de sortie du métal. En outre, nous avons vu que la stabilité électrique des transistors est fortement impactée par la nature du contact. Les changements de stabilité ont été attribués à une évolution de morphologie du semi-conducteur pendant l'évaporation due à des électrodes possédant des énergies de surface différentes.
- L'optimisation des transistors fabriqués par photolithographie, qui a essentiellement consisté à modifier les interfaces, nous a permis de développer des transistors de type n performants avec des mobilités à effet de champ saturées allant jusqu'à 1,5 $cm^2/V.s$ pour une température maximum de procédé de 115 °C. Plus généralement, la modification des électrodes source et drain a conduit à une amélioration de l'ensemble des performances mais aussi de l'uniformité des paramètres électriques et de la stabilité

électrique des dispositifs. L'intégration du transistor dans des circuits a donc été faite avec des caractéristiques électriques optimales :

- Premièrement, nous avons fabriqué des oscillateurs en anneau NMOS à cinq étages opérant à une fréquence de 10 kHz pour une tension d'alimentation de 52 V.
- Deuxièmement, nous avons réalisé des circuits simples pour étudier l'adressage d'un pixel. Nous avons, en particulier, évalué le temps de stockage du signal data (5 secondes) et la fréquence limite de pilotage d'une LED par un transistor (1 kHz).

Le transfert vers un transistor fabriqué par impression à jet d'encre a ensuite été effectué. La structure des transistors imprimés a été étudiée afin de révéler la couche dictant les performances électriques.

- Nous avons, dans un premier temps, déterminé les paramètres expérimentaux contrôlant la morphologie et l'épaisseur de l'isolant imprimé. Changer les conditions d'impression et la formulation de l'encre nous a permis d'obtenir des profils uniformes ou ondulés sur une importante gamme d'épaisseur.
- Nous avons ensuite démontré que les morphologies de l'électrode de grille et de l'isolant, fabriqués par impression à jet d'encre, ont un impact négligeable sur les performances des transistors. En effet, les profils non-uniformes, induits par l'effet « coffee ring » et souvent considérés comme un inconvénient, influencent peu les caractéristiques électriques de transistors.
- Pour notre structure imprimée, l'injection de charges aux électrodes S/D est en fait le facteur clé pour la réalisation de transistors performants. L'optimisation de l'injection à aboutit à l'obtention de transistors présentant des mobilités à effet de champ saturées de 0,25 $cm^2/V.s$.

D'un autre côté, les travaux réalisés au Japon sur les transistors fabriqués par impression nous ont permis de comparer les résultats obtenus à l'IETR et de tirer les conclusions suivantes :

- Premièrement, l'optimisation des transistors à base de parylène nous a montré que l'impact de l'interface électrodes/SCO sur la stabilité électrique n'est pas systématique et va en fait dépendre du type de SCO et de la méthode de dépôt. En outre, il est intéressant de noter que le solvant de fonctionnalisation des électrodes drain et source a une influence considérable sur les performances et la stabilité électrique des transistors résultants.

- Concernant l'isolant SU8, nous avons vu qu'il peut conduire à de faibles tensions de fonctionnement (V_{Th} ,V_{DS} ≈ 0V) et de faibles pentes sous le seuil (SS = 0,3 V), malgré une épaisseur importante (500 nm). Par conséquent, la pente sous le seuil et les tensions de fonctionnement sont fortement dépendantes du SCO et en particulier de sa cristallinité et de la densité de pièges qu'il contient (cf. Tableau 30).

Matériaux semi-conducteur	Organisation du film mince	Taille des cristaux	V_{TH}, V_{DS} SS
C_{60}	faible, « amorphe »	20 nm	importantes
DTBDT-C_6	polycristallin	50 µm	faibles

Tableau 30 : Relation entre l'organisation du semi-conducteur et les tensions de fonctionnement/ pente sous le seuil pour une épaisseur de SU8 et une injection équivalente (R_CW similaires).

II) Finalement, des matériaux luminescents et des LED hybrides ont été développés dans la perspective de réaliser des écrans HLED à matrice active. Ces travaux se sont articulés en deux parties :

- Le développement de matériaux hybrides phosphorescents rouge à base de cluster métalliques octaédrique de molybdène présentant un rendement quantique de photoluminescence de 51 %. Le copolymère dopé à 10 % en masse ne ségrége pas grâce à l'interaction entre les chaines PEO du copolymère et le cation du sel de clusters.
- La réalisation de l'HLED par combinaison d'une LED bleue commercial et du copolymère dopé avec des clusters octaédriques de molybdène pour des applications possibles en biologie ou dans l'éclairage.

La dernière phase, consistant à l'intégration de la LED et du transistor sur un même substrat n'a pas pu être réalisée, faute de temps.

- Perspectives :

Concernant les transistors, la structure développée pendant cette thèse présente toujours des lacunes : la structure est entièrement imprimée à l'exception du SCO, les tensions de fonctionnement restent relativement élevées et les transistors ne sont pas stables à l'air (le C_{60} s'oxyde en présence d'air). La prochaine étape consistera donc à synthétiser ou se procurer un semi-conducteur de type n commercial compatible avec des procédés en solution et stable à l'air. L'abaissement des tensions de fonctionnement pourrait être obtenu si la couche de SCO est optimisée en termes de cristallinité et d'épaisseur. En effet, nous savons que le semi-conducteur polycristallin DTBDT-C_6 conduit à de faible tensions de fonctionnement malgré une épaisseur d'isolant assez importante (e_{SU8} = 500 nm). Pour minimiser les tensions de

fonctionnement et obtenir des circuits électroniques basse consommation, une autre solution consiste à utiliser la technologie CMOS (Complementary Metal-Oxide-Semiconductor). Cette technologie est basée sur la combinaison de transistors de type n et type p, de caractéristiques électriques équivalentes. Ainsi, il faudra développer un transistor de type p présentant des performances, une stabilité et une uniformité électrique similaires à son homologue de type n. En outre, le développement d'une couche d'encapsulation sera nécessaire pour augmenter la stabilité électrique à l'air des dispositifs dans le temps. Finalement, pour limiter l'impact environnemental et faire face au problème de raréfaction des métaux, un objectif à moyen-terme serait de développer une électronique « verte » et biodégradable. L'idée serait d'utiliser des matériaux biosourcés disponibles en grande quantité qui ne génèrent pas de déchets toxiques lorsqu'ils se dégradent. Les matériaux suivant pourraient être utilisés comme base de travail pour la réalisation de transistors biodégradables (liste de composés non-exhaustive extrait de la littérature [273]) :

- Substrat (= 99 % du dispositif) : la cellulose (< 1 µm) [274], l'amidon ou les polypeptides [273].
- Electrodes conductrices : le fer (dégradable à pH = 4,6) [274] ou les polysaccharides (saccharose) [275].
- Isolant : l'albumine [276] , l'ADN réticulé [277] ou les peptides [278].
- Semi-conducteur : le polymère Poly(diketopyrrolopyrrole-phenylenediamine) (PDPP-PD, biodégradable et non-toxique pour la nature) [274], l'indigo et ses dérivés [279, 280, 281] ou encore le pérylène diimide [278].

Dans l'idéal, ces matériaux seraient déposés par impression pour obtenir une électronique biodégradable bas coût pour des applications d'une durée de vie limitée. Un exemple de transistor entièrement biodégradable a récemment été décrit dans la littérature, présentant des mobilités à effet de champs de l'ordre de 0,12 $cm^2/V.s$, des tensions de seuil de 6 V et des pentes sous le seuil de 1 V/décade. En milieu acide (pH = 4,6 ; enzyme cellulase), le transistor se désagrège au bout de 30 jours, libérant une quantité très infime de déchets toxiques.

Concernant la conception d'écrans à matrice active, le pilotage de l'HLED avec un transistor fabriqué par impression à jet d'encre reste à démontrer. Il faudrait pour cela un transistor imprimé pouvant fournir suffisamment de courant pour alimenter la LED UV-bleue (ordre du mA). Pour atteindre cet objectif, il serait nécessaire d'augmenter la mobilité à effet de champ ou de diminuer la longueur du canal, ou encore de réduire l'épaisseur de l'isolant. Outre l'aspect

performance, le transistor devrait montrer une excellente stabilité du courant de drain sous polarisation continue afin d'obtenir une luminosité constante.

Références bibliographiques

(1) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)X. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, No. 16, 578–580.

(2) Electrical Properties of Polyacetylene/Polysiloxane Interface. *J. Appl. Phys.* **1983**, *54* (6), 3255–3259.

(3) Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. Organic Electroluminescent Diodes. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913–915.

(4) Sariciftci, N. S.; Braun, D.; Zhang, C.; Srdanov, V. I.; Heeger, A. J.; Stucky, G.; Wudl, F. Semiconducting Polymer-Buckminsterfullerene Heterojunctions - Diodes, Photodiodes, and Photovoltaic Cells. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62*, 585–587.

(5) Zhou, L.; Wanga, A.; Wu, S.-C.; Sun, J.; Park, S.; Jackson, T. N. All-Organic Active Matrix Flexible Display. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88* (8), 083502.

(6) Kaltenbrunner, M.; White, M. S.; Głowacki, E. D.; Sekitani, T.; Someya, T.; Sariciftci, N. S.; Bauer, S. Ultrathin and Lightweight Organic Solar Cells with High Flexibility. *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 770.

(7) Liu, X.; Zhao, H.; Dong, G.; Duan, L.; Li, D.; Wang, L.; Qiu, Y. Multifunctional Organic Phototransistor-Based Nonvolatile Memory Achieved by UV/Ozone Treatment of the Ta2O5 Gate Dielectric. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (11), 8337–8344.

(8) Takeda, Y.; Hayasaka, K.; Shiwaku, R.; Yokosawa, K.; Shiba, T.; Mamada, M.; Kumaki, D.; Fukuda, K.; Tokito, S. Fabrication of Ultra-Thin Printed Organic TFT CMOS Logic Circuits Optimized for Low-Voltage Wearable Sensor Applications. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 25714.

(9) Zhang, X.-H.; Potscavage, W. J.; Choi, S.; Kippelen, B. Low-Voltage Flexible Organic Complementary Inverters with High Noise Margin and High Dc Gain. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94* (4), 043312.

(10) Fiore, V.; Battiato, P.; Abdinia, S.; Jacobs, S.; Chartier, I.; Coppard, R.; Klink, G.; Cantatore, E.; Ragonese, E.; Palmisano, G. An Integrated 13.56-MHz RFID Tag in a Printed Organic Complementary TFT Technology on Flexible Substrate. *IEEE Trans. Circuits Syst. Regul. Pap.* **2015**, *62* (6), 1668–1677.

(11) Torsi, L.; Marinelli, F.; Angione, M. D.; Dell'Aquila, A.; Cioffi, N.; Giglio, E. D.; Sabbatini, L. Contact Effects in Organic Thin-Film Transistor Sensors. *Org. Electron.* **2009**, *10* (2), 233–239.

(12) Torsi, L.; Farinola, G. M.; Marinelli, F.; Tanese, M. C.; Omar, O. H.; Valli, L.; Babudri, F.; Palmisano, F.; Zambonin, P. G.; Naso, F. A Sensitivity-Enhanced Field-Effect Chiral Sensor. *Nat. Mater.* **2008**, *7* (5), 412–417.

(13) i CABARROCAS, M. P. R. Etude de Transistors En Couches Minces à Base de Silicium Polymorphe Pour Leur Application Aux Écrans Plats à Matrice Active LCD et OLED, Citeseer, 2011.

(14) Belarbi, K. A. Transistors en couches minces de silicium microcristallin fabriqués à T<180° C: stabilité et mobilité, Université de Rennes 1, 2010.

(15) Zhang, Y.-H.; Mei, Z.-X.; Liang, H.-L.; Du, X.-L. Review of Flexible and Transparent Thin-Film Transistors Based on Zinc Oxide and Related Materials. *Chin. Phys. B* **2017**, *26* (4), 047307.

(16) Abanoz, Ö.; Dimitrakopoulos, C. Recent Advances in Organic Field Effect Transistors. *Turk. J. Phys.* **2014**, *38*, 497–508.

(17) Orgworld http://www.orgworld.de/ (accessed Mar 3, 2017).

(18) Karl, N. Organic Semiconductors. In *Festkörperprobleme 14*; Advances in Solid State Physics; Springer, Berlin, Heidelberg, 1974; pp 261–290.

(19) Zhang, L.; Colella, N. S.; Cherniawski, B. P.; Mannsfeld, S. C. B.; Briseno, A. L. Oligothiophene Semiconductors: Synthesis, Characterization, and Applications for Organic Devices. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (8), 5327–5343.

(20) Aragó, J.; Viruela, P. M.; Ortí, E.; Malavé Osuna, R.; Vercelli, B.; Zotti, G.; Hernández, V.; López Navarrete, J. T.; Henssler, J. T.; Matzger, A. J.; Suzuki, Y.; Yamaguchi, S. Neutral and Oxidized Triisopropylsilyl End-Capped Oligothienoacenes: A Combined Electrochemical, Spectroscopic, and Theoretical Study. *Chem. – Eur. J.* **2010**, *16* (18), 5481–5491.
(21) Prof. Vanderzande, D. Tutorial : Organic Semiconductors, Winterschool, Universitert Hasselt, Belgium, 2015.
(22) Brütting, W. Introduction to the Physics of Organic Semiconductors. In *Physics of Organic Semiconductors*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006; pp 1–14.
(23) Hu, X.; Dong, Y.; Huang, F.; Gong, X.; Cao, Y. Solution-Processed High-Detectivity Near-Infrared Polymer Photodetectors Fabricated by a Novel Low-Bandgap Semiconducting Polymer http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp4001237 (accessed Mar 2, 2017).
(24) Shehu, A.; Quiroga, S. D.; D'Angelo, P.; Albonetti, C.; Borgatti, F.; Murgia, M.; Scorzoni, A.; Stoliar, P.; Biscarini, F. Layered Distribution of Charge Carriers in Organic Thin Film Transistors. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104* (24).
(25) Dinelli, F.; Murgia, M.; Levy, P.; Cavallini, M.; Biscarini, F.; de Leeuw, D. M. Spatially Correlated Charge Transport in Organic Thin Film Transistors. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92* (11), 116802.
(26) Kalb, W. L. Trap States in Organic Field-Effect Transistors: Quantification, Identification and Elimination, RWTH Aachen, 2009.
(27) Effect of Impurities on the Mobility of Single Crystal Pentacene. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84* (16), 3061–3063.
(28) Venables, J. A.; Spiller, G. D. T. Nucleation and Growth of Thin Films. **1983**, 341–404.
(29) Bommel, S. Unravelling Nanoscale Molecular Processes in Organic Thin Films, Humboldt-Universität zu Berlin, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, 2015.
(30) Fritz, S. E.; Kelley, T. W.; Frisbie, C. D. Effect of Dielectric Roughness on Performance of Pentacene TFTs and Restoration of Performance with a Polymeric Smoothing Layer. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (21), 10574–10577.
(31) Dimitrakopoulos, C. d.; Malenfant, P. r. l. Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics. *Adv. Mater.* **2002**, *14* (2), 99–117.
(32) Cai, Q. J.; Chan-Park, M. B.; Zhou, Q.; Lu, Z. S.; Li, C. M.; Ong, B. S. Self-Assembled Monolayers Mediated Charge Injection for High Performance Bottom-Contact Poly(3,3'''-Didodecylquaterthiophene) Thin-Film Transistors. *Org. Electron.* **2008**, *9* (6), 936–943.
(33) Amelines-Sarria, O.; dos Santos Claro, P. C.; Schilardi, P. L.; Blum, B.; Rubert, A.; Benitez, G.; Basiuk, V. A.; González Orive, A.; Hernández Creus, A.; Díaz, C.; Salvarezza, R. C. Electronic and Magnetic Properties of C60 Thin Films under Ambient Conditions: A Multitechnique Study. *Org. Electron.* **2011**, *12* (9), 1483–1492.
(34) Youn, J.; Dholakia, G. R.; Huang, H.; Hennek, J. W.; Facchetti, A.; Marks, T. J. Influence of Thiol Self-Assembled Monolayer Processing on Bottom-Contact Thin-Film Transistors Based on n-Type Organic Semiconductors. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22* (9), 1856–1869.
(35) Risteska, A.; Steudel, S.; Nakamura, M.; Knipp, D. Structural Ordering versus Energy Band Alignment: Effects of Self-Assembled Monolayers on the Metal/Semiconductor Interfaces of Small Molecule Organic Thin-Film Transistors. *Org. Electron.* **2014**, *15* (12), 3723–3728.
(36) Singh, T. B.; Sariciftci, N. S.; Yang, H.; Yang, L.; Plochberger, B.; Sitter, H. Correlation of Crystalline and Structural Properties of C60 Thin Films Grown at Various Temperature with Charge Carrier Mobility. *Appl. Phys. Lett.* **2007**.
(37) Yim, S.; Jones, T. S. Growth Dynamics of C60 Thin Films: Effect of Molecular Structure. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94* (2), 021911.
(38) Itaka, K.; Yamashiro, M.; Yamaguchi, J.; Haemori, M.; Yaginuma, S.; Matsumoto, Y.; Kondo, M.; Koinuma, H. High-Mobility C60 Field-Effect Transistors Fabricated on Molecular- Wetting Controlled Substrates. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (13), 1713–1716.
(39) Chen, W.; Zhang, H.; Huang, H.; Chen, L.; Wee, A. T. S. Orientationally Ordered C_{60} on *p* -Sexiphenyl Nanostripes on Ag(111). *ACS Nano* **2008**, *2* (4), 693–698.

(40) Hinderhofer, A.; Gerlach, A.; Broch, K.; Hosokai, T.; Yonezawa, K.; Kato, K.; Kera, S.; Ueno, N.; Schreiber, F. Geometric and Electronic Structure of Templated C_{60} on Diindenoperylene Thin Films. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (2), 1053–1058.
(41) Burke, S. A.; Topple, J. M.; Grütter, P. Molecular Dewetting on Insulators. *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, *21* (42), 423101.
(42) Schweicher, G.; Olivier, Y.; Lemaur, V.; Geerts, Y. H. What Currently Limits Charge Carrier Mobility in Crystals of Molecular Semiconductors? *Isr. J. Chem.* **2014**, *54* (5-6), 595–620.
(43) Inokuchi, H. The Discovery of Organic Semiconductors. Its Light and Shadow. *Org. Electron.* **2006**, *7* (2), 62–76.
(44) Horowitz, G. Electronique Organique; Université Paris Diderot, 2012.
(45) Picon, J.-D. De l" Effet de La Polarisation Électronique Sur Le Transport de Charge Dans Les Semi-Conducteurs Moléculaires. **2006**.
(46) Polarization Effects in the Channel of an Organic Field-Effect Transistor. *J. Appl. Phys.* **2006**, *100* (2), 023702.
(47) Mott, N. F. Note on the Contact between a Metal and an Insulator or Semi-Conductor. *Proc. Camb. Philos. Soc.* **1938**, *34*, 568.
(48) Bardeen, J. Surface States and Rectification at a Metal Semi-Conductor Contact. *Phys. Rev.* **1947**, *71* (10), 717–727.
(49) Surface States and Barrier Height of Metal-Semiconductor Systems. *J. Appl. Phys.* **1965**, *36* (10), 3212–3220.
(50) Tung, R. T. Formation of an Electric Dipole at Metal-Semiconductor Interfaces. *Phys. Rev. B* **2001**, *64* (20), 205310.
(51) Ishii, H.; Sugiyama, K.; Ito, E.; Seki, K. Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces. *Adv. Mater.* **1999**, *11* (8), 605–625.
(52) Hwang, J.; Wan, A.; Kahn, A. Energetics of Metal–organic Interfaces: New Experiments and Assessment of the Field. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **2009**, *64* (1–2), 1–31.
(53) Braun, S.; Salaneck, W. R.; Fahlman, M. Energy-Level Alignment at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces. *Adv. Mater.* **2009**, *21* (14–15), 1450–1472.
(54) Metal–organic Interface and Charge Injection in Organic Electronic Devices. *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* **2003**, *21* (3), 521–531.
(55) Bässler, H.; Köhler, A. Charge Transport in Organic Semiconductors. In *Unimolecular and Supramolecular Electronics I*; Metzger, R. M., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2011; Vol. 312, pp 1–65.
(56) Fowler, R. H.; Nordheim, L. Electron Emission in Intense Electric Fields. In *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*; The Royal Society, 1928; Vol. 119, pp 173–181.
(57) Scott, J. C.; Malliaras, G. G. Charge Injection and Recombination at the Metal–organic Interface. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *299* (2), 115–119.
(58) Charge Injection into Light-Emitting Diodes: Theory and Experiment. *J. Appl. Phys.* **1998**, *84* (2), 848–856.
(59) Gao, P.; Beckmann, D.; Tsao, H. N.; Feng, X.; Enkelmann, V.; Baumgarten, M.; Pisula, W.; Müllen, K. Dithieno[2,3-d;2′,3′-D′]Benzo[1,2-b;4,5-B′]Dithiophene (DTBDT) as Semiconductor for High-Performance, Solution-Processed Organic Field-Effect Transistors. *Adv. Mater.* **2009**, *21* (2), 213–216.
(60) Wang, S.; Gao, P.; Liebewirth, I.; Kirchhoff, K.; Pang, S.; Feng, X.; Pisula, W.; Müllen, K. Microribbon Field-Effect Transistors Based on Dithieno[2,3-d;2,3′-D′]Benzo[1,2-b;4,5-B′]Dithiophene Processed by Solvent Vapor Diffusion. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (22), 4960–4964.
(61) Podzorov, V.; Menard, E.; Rogers, J. A.; Gershenson, M. E. Hall Effect in the Accumulation Layers on the Surface of Organic Semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95* (22), 226601.
(62) Kenkre, V. M. Finite-Bandwidth Calculations for Charge Carrier Mobility in Organic Crystals. *Phys. Lett. A* **2002**, *305* (6), 443–447.

(63) Fratini, S.; Mayou, D.; Ciuchi, S. The Transient Localization Scenario for Charge Transport in Crystalline Organic Materials. *Adv. Funct. Mater.* **2016**.
(64) Warta, W.; Karl, N. Hot Holes in Naphthalene: High, Electric-Field-Dependent Mobilities. *Phys. Rev. B* **1985**, *32* (2), 1172–1182.
(65) Holstein, T. Studies of Polaron Motion : Part II. The “Small” Polaron. *Ann. Phys.* **1959**, *8*, 343–389.
(66) Miller, A.; Abrahams, E. Impurity Conduction at Low Concentrations. *Phys. Rev.* **1960**, *120* (3), 745–755.
(67) Houili, H. Approches Numériques Du Transport de Charges Dans Les Semiconducteurs Organiques. **2006**.
(68) Vissenberg, M. C. J. M.; Matters, M. Theory of the Field-Effect Mobility in Amorphous Organic Transistors. *Phys. Rev. B* **1998**, *57* (20), 12964–12967.
(69) Li, H.; Li, C.; Duan, L.; Qiu, Y. Charge Transport in Amorphous Organic Semiconductors: Effects of Disorder, Carrier Density, Traps, and Scatters. *Isr. J. Chem.* **2014**, *54* (7), 918–926.
(70) Bässler, H. Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study. *Phys. Status Solidi B* **1993**, *175* (1), 15–56.
(71) Mitrofanov, O.; Manfra, M. Poole-Frenkel Electron Emission from the Traps in AlGaN/GaN Transistors. *J. Appl. Phys.* **2004**, *95* (11), 6414–6419.
(72) Liu, S.-W.; Lee, J.-H.; Lee, C.-C.; Chen, C.-T.; Wang, J.-K. Charge Carrier Mobility of Mixed-Layer Organic Light-Emitting Diodes. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91* (14), 142106.
(73) Le Comber, P. G.; Spear, W. E. Electronic Transport in Amorphous Silicon Films. *Phys. Rev. Lett.* **1970**, *25* (8), 509–511.
(74) Horowitz, G.; Hajlaoui, R.; Delannoy, P. Temperature Dependence of the Field-Effect Mobility of Sexithiophene. Determination of the Density of Traps. *J. Phys. III* **1995**, *5* (4), 355–371.
(75) Sirringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. a. J.; Meijer, E. W.; Herwig, P.; de Leeuw, D. M. Two-Dimensional Charge Transport in Self-Organized, High-Mobility Conjugated Polymers. *Nature* **1999**, *401* (6754), 685–688.
(76) Temperature and Gate Voltage Dependence of Hole Mobility in Polycrystalline Oligothiophene Thin Film Transistors. *J. Appl. Phys.* **2000**, *87* (9), 4456–4463.
(77) Macabies, R. Propriétés et Stabilité de l’interface Isolant-Pentacene Dans Les Transistors Organiques à Effet de Champ, Saint-Etienne, EMSE, 2011.
(78) Li, M. Molecular Self-Assembly in Mono- to Multilayer Organic Field-Effect Transistors, Johannes Gutenberg-Universität: Mainz, 2016.
(79) Simonetti, O.; Giraudet, L.; Maurel, T.; Nicolas, J.-L.; Belkhir, A. Organic Transistor Model with Nonlinear Injection: Effects of Uneven Source Contact on Apparent Mobility and Threshold Voltage. *Org. Electron.* **2010**, *11* (8), 1381–1393.
(80) Pang, I.; Kim, H.; Kim, S.; Jeong, K.; Jung, H. S.; Yu, C.-J.; Soh, H.; Lee, J. Aminosilane Monolayer-Assisted Patterning of Conductive Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Source/Drain Electrodes for Bottom Contact Pentacene Thin Film Transistors. *Org. Electron.* **2010**, *11* (2), 338–343.
(81) Meijer, E. J.; Tanase, C.; Blom, P. W. M.; van Veenendaal, E.; Huisman, B.-H.; de Leeuw, D. M.; Klapwijk, T. M. Switch-on Voltage in Disordered Organic Field-Effect Transistors. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80* (20), 3838–3840.
(82) *Semiconducting Polymers: Chemistry, Physics, and Engineering*; Hadziioannou, G., Hutten, P. F. van, Eds.; Wiley-VCH: Weinheim ; New York, 2000.
(83) Kalb, W. L.; Batlogg, B. Calculating the Trap Density of States in Organic Field-Effect Transistors from Experiment: A Comparison of Different Methods. *Phys. Rev. B* **2010**, *81* (3), 035327.
(84) Fukuda, K.; Takeda, Y.; Mizukami, M.; Kumaki, D.; Tokito, S. Fully Solution-Processed Flexible Organic Thin Film Transistor Arrays with High Mobility and Exceptional Uniformity. *Sci. Rep.* **2015**, *4* (1).
(85) Liu, C.; Xu, Y.; Noh, Y.-Y. Contact Engineering in Organic Field-Effect Transistors. *Mater. Today* **2015**, *18* (2), 79–96.

(86) Wang, S. D.; Yan, Y.; Tsukagoshi, K. Transition-Voltage Method for Estimating Contact Resistance in Organic Thin-Film Transistors. *IEEE Electron Device Lett.* **2010**, *31* (5), 509–511.
(87) Street, R. A.; Salleo, A. Contact Effects in Polymer Transistors. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81* (15), 2887–2889.
(88) Gundlach, D. J.; Zhou, L.; Nichols, J. A.; Jackson, T. N.; Necliudov, P. V.; Shur, M. S. An Experimental Study of Contact Effects in Organic Thin Film Transistors. *J. Appl. Phys.* **2006**, *100* (2), 024509.
(89) Shtein, M.; Mapel, J.; Benziger, J. B.; Forrest, S. R. Effects of Film Morphology and Gate Dielectric Surface Preparation on the Electrical Characteristics of Organic-Vapor-Phase-Deposited Pentacene Thin-Film Transistors. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81* (2), 268–270.
(90) Ullah, M.; Kadashchuk, A. K.; Stadler, P.; Kharchenko, A.; Pivrikas, A.; Simbrunner, C.; Sariciftci, N. S.; Sitter, H. Effect of Film Morphology on Charge Transport in C60-Based Organic Field Effect Transistors. *MRS Proc.* **2010**, *1270*.
(91) Xiao, K.; Liu, Y.; Yu, G.; Zhu, D. Influence of the Substrate Temperature during Deposition on Film Characteristics of Copper Phthalocyanine and Field-Effect Transistor Properties. *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.* **2003**, *77* (3–4), 367–370.
(92) Cicoira, F.; Santato, C.; Dinelli, F.; Murgia, M.; Loi, M. A.; Biscarini, F.; Zamboni, R.; Heremans, P.; Muccini, M. Morphology and Field-Effect-Transistor Mobility in Tetracene Thin Films. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15* (3), 375–380.
(93) Sundar, V. C.; Zaumseil, J.; Podzorov, V.; Menard, E.; Willett, R. L.; Someya, T.; Gershenson, M. E.; Rogers, J. A. Elastomeric Transistor Stamps: Reversible Probing of Charge Transport in Organic Crystals. *Science* **2004**, *303* (5664), 1644–1646.
(94) He, P.; Tu, Z.; Zhao, G.; Zhen, Y.; Geng, H.; Yi, Y.; Wang, Z.; Zhang, H.; Xu, C.; Liu, J.; Lu, X.; Fu, X.; Zhao, Q.; Zhang, X.; Ji, D.; Jiang, L.; Dong, H.; Hu, W. Tuning the Crystal Polymorphs of Alkyl Thienoacene via Solution Self-Assembly Toward Air-Stable and High-Performance Organic Field-Effect Transistors. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (5), 825–830.
(95) Kitamura, M.; Kuzumoto, Y.; Aomori, S.; Kamura, M.; Na, J. H.; Arakawa, Y. Threshold Voltage Control of Bottom-Contact n-Channel Organic Thin-Film Transistors Using Modified Drain/Source Electrodes. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94* (8), 083310.
(96) Kim, C.-H.; Hlaing, H.; Hong, J.-A.; Kim, J.-H.; Park, Y.; Payne, M. M.; Anthony, J. E.; Bonnassieux, Y.; Horowitz, G.; Kymissis, I. Decoupling the Effects of Self-Assembled Monolayers on Gold, Silver, and Copper Organic Transistor Contacts. *Adv. Mater. Interfaces* **2015**, *2* (2), n/a-n/a.
(97) Boudinet, D.; Benwadih, M.; Qi, Y.; Altazin, S.; Verilhac, J.-M.; Kroger, M.; Serbutoviez, C.; Gwoziecki, R.; Coppard, R.; Le Blevennec, G.; Kahn, A.; Horowitz, G. Modification of Gold Source and Drain Electrodes by Self-Assembled Monolayer in Staggered n- and p-Channel Organic Thin Film Transistors. *Org. Electron.* **2010**, *11* (2), 227–237.
(98) Bock, C.; Pham, D. V.; Kunze, U.; Käfer, D.; Witte, G.; Wöll, C. Improved Morphology and Charge Carrier Injection in Pentacene Field-Effect Transistors with Thiol-Treated Electrodes. *J. Appl. Phys.* **2006**, *100* (11), 114517.
(99) Yoon, M.-H.; Kim, C.; Facchetti, A.; Marks, T. J. Gate Dielectric Chemical Structure−Organic Field-Effect Transistor Performance Correlations for Electron, Hole, and Ambipolar Organic Semiconductors. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (39), 12851–12869.
(100) Veres, J.; Ogier, S.; Lloyd, G.; de Leeuw, D. Gate Insulators in Organic Field-Effect Transistors. *Chem. Mater.* **2004**, *16* (23), 4543–4555.
(101) Koezuka, H.; Tsumura, A.; Ando, T. Field-Effect Transistor with Polythiophene Thin Film. *Synth. Met.* **1987**, *18* (1), 699–704.
(102) Hwang, D. K.; Fuentes-Hernandez, C.; Kim, J.; Potscavage, W. J.; Kim, S.-J.; Kippelen, B. Top-Gate Organic Field-Effect Transistors with High Environmental and Operational Stability. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (10), 1293–1298.
(103) Klauk, H. *Organic Electronics: Materials, Manufacturing, and Applications*; Wiley-VCH; 2006.
(104) Yan, Y.; She, X. J.; Zhu, H.; Wang, S. D. Origin of Bias Stress Induced Instability of Contact Resistance in Organic Thin Film Transistors. *Org. Electron.* **2011**, *12* (5), 823–826.

(105) Extended Time Bias Stress Effects in Polymer Transistors. *J. Appl. Phys.* **2006**, *100* (11), 114518.
(106) Wang, S. D.; Minari, T.; Miyadera, T.; Aoyagi, Y.; Tsukagoshi, K. Bias Stress Instability in Pentacene Thin Film Transistors: Contact Resistance Change and Channel Threshold Voltage Shift. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92* (6), 063305.
(107) Lee, B.; Wan, A.; Mastrogiovanni, D.; Anthony, J. E.; Garfunkel, E.; Podzorov, V. Origin of the Bias Stress Instability in Single-Crystal Organic Field-Effect Transistors. *Phys. Rev. B* **2010**, *82* (8).
(108) Gate Bias Stress in Pentacene Field-Effect-Transistors: Charge Trapping in the Dielectric or Semiconductor. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99* (8), 083303.
(109) Street, R. A.; Salleo, A.; Chabinyc, M. L. Bipolaron Mechanism for Bias-Stress Effects in Polymer Transistors. *Phys. Rev. B* **2003**, *68* (8), 085316.
(110) Egginger, M.; Bauer, S.; Schwödiauer, R.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. Current versus Gate Voltage Hysteresis in Organic Field Effect Transistors. *Monatshefte Für Chem. - Chem. Mon.* **2009**, *140* (7), 735–750.
(111) Choi, H. H.; Lee, W. H.; Cho, K. Bias-Stress-Induced Charge Trapping at Polymer Chain Ends of Polymer Gate-Dielectrics in Organic Transistors. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22* (22), 4833–4839.
(112) Fukuda, K.; Suzuki, T.; Kobayashi, T.; Kumaki, D.; Tokito, S. Suppression of Threshold Voltage Shifts in Organic Thin-Film Transistors with Bilayer Gate Dielectrics: Suppression of Threshold Voltage Shifts in Organic Thin-Film Transistors. *Phys. Status Solidi A* **2013**, *210* (5), 839–844.
(113) Fukuda, K.; Suzuki, T.; Kumaki, D.; Tokito, S. Reverse DC Bias Stress Shifts in Organic Thin-Film Transistors with Gate Dielectrics Using Parylene-C. *Phys. Status Solidi A* **2012**, *209* (10), 2073–2077.
(114) Bisoyi, S.; Zschieschang, U.; Kang, M. J.; Takimiya, K.; Klauk, H.; Tiwari, S. P. Bias-Stress Stability of Low-Voltage p-Channel and n-Channel Organic Thin-Film Transistors on Flexible Plastic Substrates. *Org. Electron.* **2014**, *15* (11), 3173–3182.
(115) Libsch, F. R.; Kanicki, J. Bias-stress-induced Stretched-exponential Time Dependence of Charge Injection and Trapping in Amorphous Thin-film Transistors. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62* (11), 1286–1288.
(116) Powell, M. J. Charge Trapping Instabilities in Amorphous Silicon-Silicon Nitride Thin-Film Transistors. *Appl. Phys. Lett.* **1983**, *43*, 597–599.
(117) Cheng, H. L.; Chou, W. Y.; Kuo, C. W.; Wang, Y. W.; Mai, Y. S.; Tang, F. C.; Chu, S. W. Influence of Electric Field on Microstructures of Pentacene Thin-Films in Field-Effect Transistors. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18* (2), 285–293.
(118) Lee, W. H.; Choi, H. H.; Kim, D. H.; Cho, K. 25th Anniversary Article: Microstructure Dependent Bias Stability of Organic Transistors. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (11), 1660–1680.
(119) Ahmed, R.; Simbrunner, C.; Baig, M. A.; Sitter, H. Grain Size and Interface Dependence of Bias Stress Stability of N-Type Organic Field Effect Transistors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (40), 22380–22384.
(120) Zhang, X.-H.; Tiwari, S. P.; Kippelen, B. Pentacene Organic Field-Effect Transistors with Polymeric Dielectric Interfaces: Performance and Stability. *Org. Electron.* **2009**, *10* (6), 1133–1140.
(121) Zhang, X.-H.; Domercq, B.; Kippelen, B. High-Performance and Electrically Stable C60 Organic Field-Effect Transistors. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91* (9), 092114.
(122) Richards, T.; Sirringhaus, H. Bias-Stress Induced Contact and Channel Degradation in Staggered and Coplanar Organic Field-Effect Transistors. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92* (2), 023512.
(123) Ahmed, R.; Simbrunner, C.; Schwabegger, G.; Baig, M. A.; Sitter, H. The Role of Metal Contacts in the Stability of N-Type Organic Field Effect Transistors. *Appl. Phys. A* **2014**, *117* (4), 2235–2240.
(124) Li, J.; Lin, H.-P.; Zhou, F.; Zhu, W.-Q.; Jiang, X.-Y.; Zhang, Z.-L. Suppression of Bias Stress-Induced Degradation of Pentacene-TFT Using MoOx Interlayer. *Curr. Appl. Phys.* **2012**, *12* (1), 280–283.

(125) Chang, J.; Zhang, X.; Ge, T.; Zhou, J. Fully Printed Electronics on Flexible Substrates: High Gain Amplifiers and DAC. *Org. Electron.* **2014**, *15* (3), 701–710.
(126) Huebler, A.; Hahn, U.; Beier, W.; Lasch, N.; Fischer, T. High Volume Printing Technologies for the Production of Polymer Electronic Structures. In *2nd International IEEE Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics. POLYTRONIC 2002. Conference Proceedings (Cat. No.02EX599)*; 2002; pp 172–176.
(127) Huebler, A. C.; Doetz, F.; Kempa, H.; Katz, H. E.; Bartzsch, M.; Brandt, N.; Hennig, I.; Fuegmann, U.; Vaidyanathan, S.; Granstrom, J.; Liu, S.; Sydorenko, A.; Zillger, T.; Schmidt, G.; Preissler, K.; Reichmanis, E.; Eckerle, P.; Richter, F.; Fischer, T.; Hahn, U. Ring Oscillator Fabricated Completely by Means of Mass-Printing Technologies. *Org. Electron.* **2007**, *8* (5), 480–486.
(128) Hambsch, M.; Reuter, K.; Stanel, M.; Schmidt, G.; Kempa, H.; Fügmann, U.; Hahn, U.; Hübler, A. C. Uniformity of Fully Gravure Printed Organic Field-Effect Transistors. *Mater. Sci. Eng. B* **2010**, *170* (1–3), 93–98.
(129) Noh, J.; Jung, M.; Jung, K.; Lee, G.; Kim, J.; Lim, S.; Kim, D.; Choi, Y.; Kim, Y.; Subramanian, V.; Cho, G. Fully Gravure-Printed D Flip-Flop on Plastic Foils Using Single-Walled Carbon-Nanotube-Based TFTs. *IEEE Electron Device Lett.* **2011**, *32* (5), 638–640.
(130) Søndergaard, R. R.; Hösel, M.; Krebs, F. C. Roll-to-Roll Fabrication of Large Area Functional Organic Materials. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2013**, *51* (1), 16–34.
(131) Verilhac, J.-M.; Benwadih, M.; Seiler, A.-L.; Jacob, S.; Bory, C.; Bablet, J.; Heitzman, M.; Tallal, J.; Barbut, L.; Frère, P.; Sicard, G.; Gwoziecki, R.; Chartier, I.; Coppard, R.; Serbutoviez, C. Step toward Robust and Reliable Amorphous Polymer Field-Effect Transistors and Logic Functions Made by the Use of Roll to Roll Compatible Printing Processes. *Org. Electron.* **2010**, *11* (3), 456–462.
(132) Patchett, E. R.; Williams, A.; Ding, Z.; Abbas, G.; Assender, H. E.; Morrison, J. J.; Yeates, S. G.; Taylor, D. M. A High-Yield Vacuum-Evaporation-Based R2R-Compatible Fabrication Route for Organic Electronic Circuits. *Org. Electron.* **2014**, *15* (7), 1493–1502.
(133) Feng, L.; Jiang, C.; Ma, H.; Guo, X.; Nathan, A. All Ink-Jet Printed Low-Voltage Organic Field-Effect Transistors on Flexible Substrate. *Org. Electron.* **2016**, *38*, 186–192.
(134) Dhakal, R.; Jung, Y.; Park, H.; Cho, G.; Kim, N. Y. Screen-Printed Flexible Bandstop Filter on Polyethylene Terephthalate Substrate Based on Ag Nanoparticles. *J. Nanomater.* **2015**, *2015*.
(135) Guerin, M.; Daami, A.; Jacob, S.; Bergeret, E.; Benevent, E.; Pannier, P.; Coppard, R. High-Gain Fully Printed Organic Complementary Circuits on Flexible Plastic Foils. *IEEE Trans. Electron Devices* **2011**, *58* (10), 3587–3593.
(136) Kempa, H.; Hambsch, M.; Reuter, K.; Stanel, M.; Schmidt, G. C.; Meier, B.; Hubler, A. C. Complementary Ring Oscillator Exclusively Prepared by Means of Gravure and Flexographic Printing. *IEEE Trans. Electron Devices* **2011**, *58* (8), 2765–2769.
(137) Jung, M.; Kim, J.; Noh, J.; Lim, N.; Lim, C.; Lee, G.; Kim, J.; Kang, H.; Jung, K.; Leonard, A. D.; Tour, J. M.; Cho, G. All-Printed and Roll-to-Roll-Printable 13.56-MHz-Operated 1-Bit RF Tag on Plastic Foils. *IEEE Trans. Electron Devices* **2010**, *57* (3), 571–580.
(138) Hübler, A. C.; Schmidt, G. C.; Kempa, H.; Reuter, K.; Hambsch, M.; Bellmann, M. Three-Dimensional Integrated Circuit Using Printed Electronics. *Org. Electron.* **2011**, *12* (3), 419–423.
(139) Moon, T.-H.; Nam, S.-H.; Kim, N.-K.; Kook, Y.-H.; Jung, Y.-K.; Chang, Y.-G.; Yoo, S.-S.; Kim, C.-D.; Kang, I.; Chung, I.-J. Direct Patterning of Metal Electrodes for TFT-LCD Fabrication. *SID Symp. Dig. Tech. Pap.* **2009**, *40* (1), 1348–1350.
(140) Fukuda, K.; Yoshimura, Y.; Okamoto, T.; Takeda, Y.; Kumaki, D.; Katayama, Y.; Tokito, S. Reverse-Offset Printing Optimized for Scalable Organic Thin-Film Transistors with Submicrometer Channel Lengths. *Adv. Electron. Mater.* **2015**, *1* (8), n/a-n/a.
(141) Noh, Y.-Y.; Zhao, N.; Caironi, M.; Sirringhaus, H. Downscaling of Self-Aligned, All-Printed Polymer Thin-Film Transistors. *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2* (12), 784–789.
(142) Caironi, M.; Gili, E.; Sakanoue, T.; Cheng, X.; Sirringhaus, H. High Yield, Single Droplet Electrode Arrays for Nanoscale Printed Electronics. *ACS Nano* **2010**, *4* (3), 1451–1456.

(143) KEYENCE http://www.keyence.com.
(144) Gan, H. Y.; Shan, X.; Eriksson, T.; Lok, B. K.; Lam, Y. C. Reduction of Droplet Volume by Controlling Actuating Waveforms in Inkjet Printing for Micro-Pattern Formation. *J. Micromechanics Microengineering* **2009**, *19* (5), 055010.
(145) Jang, D.; Kim, D.; Moon, J. Influence of Fluid Physical Properties on Ink-Jet Printability. *Langmuir* **2009**, *25* (5), 2629–2635.
(146) de Gans, B.-J.; Kazancioglu, E.; Meyer, W.; Schubert, U. S. Ink-Jet Printing Polymers and Polymer Libraries Using Micropipettes. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25* (1), 292–296.
(147) Calvert, P. Inkjet Printing for Materials and Devices. *Chem. Mater.* **2001**, *13* (10), 3299–3305.
(148) Fromm, J. E. Numerical Calculation of the Fluid Dynamics of Drop-on-Demand Jets. *IBM J. Res. Dev.* **1984**, *28* (3), 322–333.
(149) Nallan, H. C.; Sadie, J. A.; Kitsomboonloha, R.; Volkman, S. K.; Subramanian, V. Systematic Design of Jettable Nanoparticle-Based Inkjet Inks: Rheology, Acoustics, and Jettability. *Langmuir* **2014**, *30* (44), 13470–13477.
(150) Derby, B. Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2010**, *40* (1), 395–414.
(151) Dörsam, E. Printing Techniques for Electronics - Inkjet. In *Printing Technology for Electronics*.
(152) Rioboo, R.; Marengo, M.; Tropea, C. Time Evolution of Liquid Drop Impact onto Solid, Dry Surfaces. *Exp. Fluids* **2002**, *33* (1), 112–124.
(153) Nguyen, P. Q. M.; Yeo, L.-P.; Lok, B.-K.; Lam, Y.-C. Patterned Surface with Controllable Wettability for Inkjet Printing of Flexible Printed Electronics. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (6), 4011–4016.
(154) Deegan, R. D.; Bakajin, O.; Dupont, T. F.; Huber, G.; Nagel, S. R.; Witten, T. A. Capillary Flow as the Cause of Ring Stains from Dried Liquid Drops. *Nature* **1997**, *389* (6653), 827–829.
(155) Lim, J. A.; Lee, W. H.; Lee, H. S.; Lee, J. H.; Park, Y. D.; Cho, K. Self-Organization of Ink-Jet-Printed Triisopropylsilylethynyl Pentacene via Evaporation-Induced Flows in a Drying Droplet. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18* (2), 229–234.
(156) Hu, H.; Larson, R. G. Marangoni Effect Reverses Coffee-Ring Depositions. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (14), 7090–7094.
(157) Hendarto, E.; Gianchandani, Y. B. Size Sorting of Floating Spheres Based on Marangoni Forces in Evaporating Droplets. *J. Micromechanics Microengineering* **2013**, *23* (7), 075016.
(158) de Gans, B.-J.; Schubert, U. S. Inkjet Printing of Well-Defined Polymer Dots and Arrays. *Langmuir ACS J. Surf. Colloids* **2004**, *20* (18), 7789–7793.
(159) Chen, W.-C.; Wu, T.-J.; Wu, W.-J.; Su, G.-D. J. Fabrication of Inkjet-Printed SU-8 Photoresist Microlenses Using Hydrophilic Confinement. *J. Micromechanics Microengineering* **2013**, *23* (6), 065008.
(160) Pelletier, N.; Bêche, B.; Tahani, N.; Zyss, J.; Camberlein, L.; Gaviot, E. SU-8 Waveguiding Interferometric Micro-Sensor for Gage Pressure Measurement. *Sens. Actuators Phys.* **2007**, *135* (1), 179–184.
(161) Bebiche, S. OTFTs de Type N à Base de Semiconducteurs π-Conjugués : Fabrication, Performance et Stabilité, Université de Rennes 1, 2015.
(162) Shirtcliffe, N. J.; Aqil, S.; Evans, C.; McHale, G.; Newton, M. I.; Perry, C. C.; Roach, P. The Use of High Aspect Ratio Photoresist (SU-8) for Super-Hydrophobic Pattern Prototyping. *J. Micromechanics Microengineering* **2004**, *14* (10), 1384.
(163) Ahn, T.; Choi, Y.; Yi, M. H. A New Approach to the Surface Modification of Polymeric Gate Insulators for Organic Thin-Film Transistor Applications. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *255* (5), 2185–2191.
(164) Kim, S. Y.; Ahn, T.; Pyo, S.; Yi, M. Surface Modified Polymeric Gate Insulators for Pentacene Organic Thin-Film Transistors. *Curr. Appl. Phys.* **2009**, *9* (5), 913–918.
(165) Kumar, V.; Sharma, N. N. Synthesis of Hydrophilic to Superhydrophobic SU8 Surfaces. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132* (18), n/a-n/a.

(166) Walther, F.; Drobek, T.; Gigler, A. M.; Hennemeyer, M.; Kaiser, M.; Herberg, H.; Shimitsu, T.; Morfill, G. E.; Stark, R. W. Surface Hydrophilization of SU-8 by Plasma and Wet Chemical Processes. *Surf. Interface Anal.* **2010**, *42* (12–13), 1735–1744.
(167) Hwang, J.; Wan, A.; Kahn, A. Energetics of Metal-Organic Interfaces: New Experiments and Assessment of the Field. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **2009**, *64* (1–2), 1–31.
(168) Matikainen, A.; Nuutinen, T.; Itkonen, T.; Heinilehto, S.; Puustinen, J.; Hiltunen, J.; Lappalainen, J.; Karioja, P.; Vahimaa, P. Atmospheric Oxidation and Carbon Contamination of Silver and Its Effect on Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS). *Sci. Rep.* **2016**, *6*.
(169) Evertsson, J.; Bertram, F.; Zhang, F.; Rullik, L.; Merte, L. R.; Shipilin, M.; Soldemo, M.; Ahmadi, S.; Vinogradov, N.; Carlà, F.; Weissenrieder, J.; Göthelid, M.; Pan, J.; Mikkelsen, A.; Nilsson, J.-O.; Lundgren, E. The Thickness of Native Oxides on Aluminum Alloys and Single Crystals. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *349*, 826–832.
(170) Saxena, S.; Kumar, B.; Kaushik, B. K.; Negi, Y. S. Effect of Contact Thickness on Electrical Properties of Organic Thin Film Transistors. In *Signal Processing and Communication (ICSC), 2013 International Conference on*; IEEE, 2013; pp 387–391.
(171) Mittal, P.; Negi, Y. S.; Singh, R. K. Impact of Source and Drain Contact Thickness on the Performance of Organic Thin Film Transistors. *J. Semicond.* **2014**, *35* (12), 124002.
(172) Gowrisanker, S.; Ai, Y.; Quevedo-Lopez, M. A.; Jia, H.; Alshareef, H. N.; Vogel, E.; Gnade, B. Impact of Semiconductor/Contact Metal Thickness Ratio on Organic Thin-Film Transistor Performance. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92* (15), 153305.
(173) Zangmeister, C. D.; Picraux, L. B.; van Zee, R. D.; Yao, Y.; Tour, J. M. Energy-Level Alignment and Work Function Shifts for Thiol-Bound Monolayers of Conjugated Molecules Self-Assembled on Ag, Cu, Au, and Pt. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *442* (4), 390–393.
(174) Vericat, C.; Vela, M. E.; Benitez, G.; Carro, P.; Salvarezza, R. C. Self-Assembled Monolayers of Thiols and Dithiols on Gold: New Challenges for a Well-Known System. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (5), 1805.
(175) Kuzumoto, Y.; Kitamura, M. Work Function of Gold Surfaces Modified Using Substituted Benzenethiols: Reaction Time Dependence and Thermal Stability. *Appl. Phys. Express* **2014**, *7* (3), 035701.
(176) Cheng, X.; Noh, Y.-Y.; Wang, J.; Tello, M.; Frisch, J.; Blum, R.-P.; Vollmer, A.; Rabe, J. P.; Koch, N.; Sirringhaus, H. Controlling Electron and Hole Charge Injection in Ambipolar Organic Field-Effect Transistors by Self-Assembled Monolayers. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19* (15), 2407–2415.
(177) Hu, W. S.; Tao, Y. T.; Hsu, Y. J.; Wei, D. H.; Wu, Y. S. Molecular Orientation of Evaporated Pentacene Films on Gold: Alignment Effect of Self-Assembled Monolayer. *Langmuir ACS J. Surf. Colloids* **2005**, *21* (6), 2260–2266.
(178) Yoo, B.; Jung, T.; Basu, D.; Dodabalapur, A.; Jones, B. A.; Facchetti, A.; Wasielewski, M. R.; Marks, T. J. High-Mobility Bottom-Contact n-Channel Organic Transistors and Their Use in Complementary Ring Oscillators. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88* (8), 082104.
(179) Wu, S. Polar and Nonpolar Interactions in Adhesion. *J. Adhes.* **1973**, *5* (1), 39–55.
(180) Tokas, R. B.; Jena, S.; Sarkar, P.; Thakur, S.; Sahoo, N. K. Characterization of Micro-Roughness Parameters and Optical Properties of Obliquely Deposited HfO2 Thin Films. *ArXiv Prepr. ArXiv151007378* **2015**.
(181) Moon, H.; Im, D.; Yoo, S. Controlling the Threshold Voltage of Organic Thin-Film Transistors by Transition Metal Oxides. *IEEE Electron Device Lett.* **2013**, *34* (8), 1014–1016.
(182) Mutin, P. H.; Guerrero, G.; Vioux, A. Hybrid Materials from Organophosphorus Coupling Molecules. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15* (35–36), 3761.
(183) Cho, I.-T.; Lee, J.-M.; Lee, J.-H.; Kwon, H.-I. Charge Trapping and Detrapping Characteristics in Amorphous InGaZnO TFTs under Static and Dynamic Stresses. *Semicond. Sci. Technol.* **2009**, *24* (1), 015013.
(184) Skriver, H. L.; Rosengaard, N. M. Surface Energy and Work Function of Elemental Metals. *Phys. Rev. B* **1992**, *46* (11), 7157–7168.

(185) Mittal, K. L. *Advances in Contact Angle, Wettability and Adhesion, Volume One*; John Wiley & Sons, 2013.
(186) Tatara, S.; Kuzumoto, Y.; Kitamura, M. Surface Properties of Substituted-Benzenethiol Monolayers on Gold and Silver: Work Function, Wettability, and Surface Tension. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2016**, *55* (03DD02).
(187) Youn, J.; Dholakia, G. R.; Huang, H.; Hennek, J. W.; Facchetti, A.; Marks, T. J. Influence of Thiol Self-Assembled Monolayer Processing on Bottom-Contact Thin-Film Transistors Based on n-Type Organic Semiconductors. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22* (9), 1856–1869.
(188) Marmont, P.; Battaglini, N.; Lang, P.; Horowitz, G.; Hwang, J.; Kahn, A.; Amato, C.; Calas, P. Improving Charge Injection in Organic Thin-Film Transistors with Thiol-Based Self-Assembled Monolayers. *Org. Electron.* **2008**, *9* (4), 419–424.
(189) Ge, Y.; Whitten, J. E. Interfacial Electronic Properties of Thiophene and Sexithiophene Adsorbed on a Fluorinated Alkanethiol Monolayer. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (4), 1174–1182.
(190) Kymissis, I.; Dimitrakopoulos, C. D.; Purushothaman, S. High-Performance Bottom Electrode Organic Thin-Film Transistors. *Electron Devices IEEE Trans. On* **2001**, *48* (6), 1060–1064.
(191) Gupta, D.; Katiyar, M.; Gupta, D. An Analysis of the Difference in Behavior of Top and Bottom Contact Organic Thin Film Transistors Using Device Simulation. *Org. Electron.* **2009**, *10* (5), 775–784.
(192) Stoliar, P.; Kshirsagar, R.; Massi, M.; Annibale, P.; Albonetti, C.; de Leeuw, D. M.; Biscarini, F. Charge Injection Across Self-Assembly Monolayers in Organic Field-Effect Transistors: Odd−Even Effects. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (20), 6477–6484.
(193) Ahmed, R.; Simbrunner, C.; Schwabegger, G.; Baig, M. A.; Sitter, H. Ameliorating the Bias Stress Stability of N-Type OFETs. *Org. Electron.* **2014**, *15* (11), 3203–3210.
(194) de Boer, B.; Hadipour, A.; Mandoc, M. M.; van Woudenbergh, T.; Blom, P. W. M. Tuning of Metal Work Functions with Self-Assembled Monolayers. *Adv. Mater.* **2005**, *17* (5), 621–625.
(195) Watson, C. P.; Brown, B. A.; Carter, J.; Morgan, J.; Taylor, D. M. Organic Ring Oscillators with Sub-200 Ns Stage Delay Based on a Solution-Processed p-Type Semiconductor Blend. *Adv. Electron. Mater.* **2016**, *2* (3).
(196) Diallo, A. K.; Ly, E. H. B.; Ndiaye, D.; Kobor, D.; Pasquinelli, M.; Diallo, A. K. Influence of Temperature and Pentacene Thickness on the Electrical Parameters in Top Gate Organic Thin Film Transistor. *Adv. Mater. Phys. Chem.* **2017**, *07* (03), 85–98.
(197) Muck, T.; Wagner, V.; Bass, U.; Leufgen, M.; Geurts, J.; Molenkamp, L. W. In Situ Electrical Characterization of DH4T Field-Effect Transistors. *Synth. Met.* **2004**, *146* (3), 317–320.
(198) Shun-Wei Liu, Chih-Chien Lee, Je-Min Wen, Chin-Ti Chen. In Situ Vacuum Measurement of the Thickness Dependence of Electron Mobility in Naphthalenetetracarboxylic Diimide-Based Field-Effect Transistors. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98* (2), 023306.
(199) Ruiz, R.; Papadimitratos, A.; Mayer, A. C.; Malliaras, G. G. Thickness Dependence of Mobility in Pentacene Thin-Film Transistors. *Adv. Mater.* **2005**, *17* (14), 1795–1798.
(200) Richards, T. J.; Sirringhaus, H. Analysis of the Contact Resistance in Staggered, Top-Gate Organic Field-Effect Transistors. *J. Appl. Phys.* **2007**, *102* (9), 094510.
(201) Sowade, E.; Ramon, E.; Mitra, K. Y.; Martínez-Domingo, C.; Pedró, M.; Pallarès, J.; Loffredo, F.; Villani, F.; Gomes, H. L.; Terés, L.; Baumann, R. R. All-Inkjet-Printed Thin-Film Transistors: Manufacturing Process Reliability by Root Cause Analysis. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, srep33490.
(202) Sowade, E.; Polomoshnov, M.; Baumann, R. R. The Design Challenge in Printing Devices and Circuits: Influence of the Orientation of Print Patterns in Inkjet-Printed Electronics. *Org. Electron.* **2016**, *37*, 428–438.
(203) Fukuda, K.; Sekine, T.; Kumaki, D.; Tokito, S. Profile Control of Inkjet Printed Silver Electrodes and Their Application to Organic Transistors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5* (9), 3916–3920.
(204) Takeda, Y.; Yoshimura, Y.; Kobayashi, Y.; Kumaki, D.; Fukuda, K.; Tokito, S. Integrated Circuits Using Fully Solution-Processed Organic TFT Devices with Printed Silver Electrodes. *Org. Electron.* **2013**, *14* (12), 3362–3370.

(205) Wenlin, K. Faisabilité de Transistor Organiques à Effet de Champ Fabriqués Entiérement En Solution, Université de Rennes 1: IETR, 2016.
(206) Schiaffino, S.; Sonin, A. A. Formation and Stability of Liquid and Molten Beads on a Solid Surface. *J. Fluid Mech.* **1997**, *343*, 95–110.
(207) Duineveld, P. C. The Stability of Ink-Jet Printed Lines of Liquid with Zero Receding Contact Angle on a Homogeneous Substrate. *J. Fluid Mech.* **2003**, *477*.
(208) Liu, M.; Wang, J.; He, M.; Wang, L.; Li, F.; Jiang, L.; Song, Y. Inkjet Printing Controllable Footprint Lines by Regulating the Dynamic Wettability of Coalescing Ink Droplets. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (16), 13344–13348.
(209) Soltman, D.; Subramanian, V. Inkjet-Printed Line Morphologies and Temperature Control of the Coffee Ring Effect. *Langmuir* **2008**, *24* (5), 2224–2231.
(210) van den Berg, A. M. J.; de Laat, A. W. M.; Smith, P. J.; Perelaer, J.; Schubert, U. S. Geometric Control of Inkjet Printed Features Using a Gelating Polymer. *J Mater Chem* **2007**, *17* (7), 677–683.
(211) Doggart, J.; Wu, Y.; Liu, P.; Zhu, S. Facile Inkjet-Printing Self-Aligned Electrodes for Organic Thin-Film Transistor Arrays with Small and Uniform Channel Length. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2* (8), 2189–2192.
(212) Ho, C. C.; Evans, J. W.; Wright, P. K. Direct Write Dispenser Printing of a Zinc Microbattery with an Ionic Liquid Gel Electrolyte. *J. Micromechanics Microengineering* **2010**, *20* (10), 104009.
(213) Hong, J.-P.; Park, A.-Y.; Lee, S.; Kang, J.; Shin, N.; Yoon, D. Y. Tuning of Ag Work Functions by Self-Assembled Monolayers of Aromatic Thiols for an Efficient Hole Injection for Solution Processed Triisopropylsilylethynyl Pentacene Organic Thin Film Transistors. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92* (14), 143311.
(214) Shiwaku, R.; Takeda, Y.; Fukuda, T.; Fukuda, K.; Matsui, H.; Kumaki, D.; Tokito, S. Printed 2 V-Operating Organic Inverter Arrays Employing a Small-Molecule/Polymer Blend. *Sci. Rep.* **2016**, *6* (1).
(215) Fukuda, K.; Minamiki, T.; Minami, T.; Watanabe, M.; Fukuda, T.; Kumaki, D.; Tokito, S. Printed Organic Transistors with Uniform Electrical Performance and Their Application to Amplifiers in Biosensors. *Adv. Electron. Mater.* **2015**, *1* (7), 1400052.
(216) Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology. *Chem. Rev.* **2005**, *105* (4), 1103–1170.
(217) Gozlan, N.; Tisch, U.; Haick, H. Tailoring the Work Function of Gold Surface by Controlling Coverage and Disorder of Polar Molecular Monolayers. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (33), 12988–12992.
(218) Tan, C. P.; Craighead, H. G. Surface Engineering and Patterning Using Parylene for Biological Applications. *Materials* **2010**, *3* (3), 1803–1832.
(219) Halik, M. Gate Dielectrics. In *Organic Electronics*; Klauk, H., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006; pp 132–162.
(220) Fukuda, K.; Suzuki, T.; Kobayashi, T.; Kumaki, D.; Tokito, S. Suppression of Threshold Voltage Shifts in Organic Thin-Film Transistors with Bilayer Gate Dielectrics: Suppression of Threshold Voltage Shifts in Organic Thin-Film Transistors. *Phys. Status Solidi A* **2013**, *210* (5), 839–844.
(221) Samba, M. L.; Maigac, A. S.; Mohammed-Brahimb, T.; Sissokoa, G. Modélisation de Transistors En Couches Minces (Tfts) à Double Grille Utilisant La Technologie Silicium Microcristallin Très Basse Température. *J. Sci.* **2016**, *16* (1), 1–11.
(222) Meijer, E. J.; Detcheverry, C.; Baesjou, P. J.; van Veenendaal, E.; de Leeuw, D. M.; Klapwijk, T. M. Dopant Density Determination in Disordered Organic Field-Effect Transistors. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93* (8), 4831–4835.
(223) Cantatore, E.; Meijer, E. J. Transistor Operation and Circuit Performance in Organic Electronics. In *Solid-State Circuits Conference, 2003. ESSCIRC'03. Proceedings of the 29th European*; IEEE, 2003; pp 29–36.

(224) Negi, Y. S.; Goswami, V.; Kaushik, B. K.; Kumar, B.; Yadav, K. L. Analysis of Static and Dynamic Performance of Organic Inverter Circuits Based on Dual and Single Gate Organic Thin Film Transistors. *IET Circuits Devices Syst.* **2013**, *7* (6), 345–351.
(225) Nausieda, I.; Ryu, K. K.; He, D. D.; Akinwande, A. I.; Bulovic, V.; Sodini, C. G. Dual Threshold Voltage Organic Thin-Film Transistor Technology. *IEEE Trans. Electron Devices* **2010**, *57* (11), 3027–3032.
(226) Kirakci, K.; Kubát, P.; Dušek, M.; Fejfarová, K.; Šícha, V.; Mosinger, J.; Lang, K. A Highly Luminescent Hexanuclear Molybdenum Cluster - A Promising Candidate toward Photoactive Materials. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012* (19), 3107–3111.
(227) Cotton, F. A. Metal Atom Clusters in Oxide Systems. *Inorg. Chem.* **1964**, *3* (9), 1217–1220.
(228) Wentworth, R. A. D.; Saillant, R.; Jackson, R. B.; Streib, W. E.; Folting, K. Crystal Structures of Cs3Cr2Br9, Cs3Mo2Cl9, and Cs3Mo2Br9. *Inorg. Chem.* **1971**, *10* (7), 1453–1457.
(229) Müller, A.; Jostes, R.; Cotton, F. A. Trinuclear Clusters of the Early Transition Elements. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19* (11), 875–882.
(230) Mironov, Y. V.; Virovets, A. V.; Naumov, N. G.; Ikorskii, V. N.; Fedorov, V. E. Excision of the {Mo6Se8} Cluster Core from a Chevrel Phase: Synthesis and Properties of the First Molybdenum Octahedral Cluster Selenocyanide Anions [Mo6Se8(CN)6]7− and [Mo6Se8(CN)6]6−. *Chem. – Eur. J.* **2000**, *6* (8), 1361–1365.
(231) Gandubert, A. Nanomatériaux Hybrides Luminescents à Clusters d'éléments de Transition, Rennes 1, 2015.
(232) Schäfer, H.; Schnering, H. G. Metall-Metall-Bindungen Bei Niederen Halogeniden, Oxyden Und Oxydhalogeniden Schwerer Übergangsmetalle Thermochemische Und Strukturelle Prinzipien. *Angew. Chem.* **1964**, *76* (20), 833–849.
(233) Prévôt, M. Démonstrateurs Des Potentialités Applicatives Des Clustomésogènes, Rennes 1, 2014.
(234) Kirakci, K.; Kubát, P.; Langmaier, J.; Polívka, T.; Fuciman, M.; Fejfarová, K.; Lang, K. A Comparative Study of the Redox and Excited State Properties of (NBu4N)2[Mo6X14] and (NBu4N)2[Mo6X8(CF3COO)6] (X = Cl, Br, or I). *Dalton Trans.* **2013**, *42* (19), 7224.
(235) Ramirez-Tagle, R.; Arratia-Pérez, R. The Luminescent [Mo6X8(NCS)6]2− (X=Cl, Br, I) Clusters?: A Computational Study Based on Time-Dependent Density Functional Theory Including Spin–orbit and Solvent-Polarity Effects. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *455* (1), 38–41.
(236) Zietlow, T. C.; Hopkins, M. D.; Gray, H. B. Electronic Spectroscopy and Photophysics of D4 Clusters. *J. Solid State Chem.* **1985**, *57* (1), 112–119.
(237) Sokolov, M. N.; Mihailov, M. A.; Peresypkina, E. V.; Brylev, K. A.; Kitamura, N.; Fedin, V. P. Highly Luminescent Complexes [Mo6X8(n-C3F7COO)6]2- (X=Br, I). *Dalton Trans. Camb. Engl. 2003* **2011**, *40* (24), 6375–6377.
(238) Miki, H.; Ikeyama, T.; Sasaki, Y.; Azumi, T. Phosphorescence from the Triplet Spin Sublevels of a Hexanuclear Molybdenum(II) Chloride Cluster Ion, [Mo6Cl14]2-: Relative Radiative Rate Constants for Emitting Sublevels. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96* (8), 3236–3239.
(239) Gray, T. G.; Rudzinski, C. M.; Meyer, E. E.; Holm, R. H.; Nocera, D. G. Spectroscopic and Photophysical Properties of Hexanuclear Rhenium(III) Chalcogenide Clusters. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (16), 4755–4770.
(240) Szczepura, L. F.; Edwards, J. A.; Cedeño, D. L. Luminescent Properties of Hexanuclear Molybdenum(II) Chloride Clusters Containing Thiolate Ligands. *J. Clust. Sci.* **2009**, *20* (1), 105–112.
(241) Costuas, K.; Garreau, A.; Bulou, A.; Fontaine, B.; Cuny, J.; Gautier, R.; Mortier, M.; Molard, Y.; Duvail, J.-L.; Faulques, E.; Cordier, S. Combined Theoretical and Time-Resolved Photoluminescence Investigations of [Mo6Bri8Bra6]2− Metal Cluster Units: Evidence of Dual Emission. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (43), 28574–28585.
(242) Bettencourt-Dias, A. de. Lanthanide-Based Emitting Materials in Light-Emitting Diodes. *Dalton Trans.* **2007**, *0* (22), 2229–2241.

(243) Kang, T.-S.; Harrison, B. s.; Foley, T. j.; Knefely, A. s.; Boncella, J. m.; Reynolds, J. r.; Schanze, K. s. Near-Infrared Electroluminescence from Lanthanide Tetraphenylporphyrin:Polystyrene Blends. *Adv. Mater.* **2003**, *15* (13), 1093–1097.
(244) Costa, J. A. S.; de Jesus, R. A.; Dorst, D. D.; Pinatti, I. M.; Oliveira, L. M. da R.; de Mesquita, M. E.; Paranhos, C. M. Photoluminescent Properties of the Europium and Terbium Complexes Covalently Bonded to Functionalized Mesoporous Material PABA-MCM-41. *J. Lumin.* **2017**.
(245) Harrison, B. S.; Foley, T. J.; Knefely, A. S.; Mwaura, J. K.; Cunningham, G. B.; Kang, T.-S.; Bouguettaya, M.; Boncella, J. M.; Reynolds, J. R.; Schanze, K. S. Near-Infrared Photo- and Electroluminescence of Alkoxy-Substituted Poly(p-Phenylene) and Nonconjugated Polymer/Lanthanide Tetraphenylporphyrin Blends. *Chem. Mater.* **2004**, *16* (15), 2938–2947.
(246) Eliseeva, S. V.; Bünzli, J.-C. G. Lanthanide Luminescence for Functional Materials and Bio-Sciences. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *39* (1), 189–227.
(247) Borek, C.; Hanson, K.; Djurovich, P. I.; Thompson, M. E.; Aznavour, K.; Bau, R.; Sun, Y.; Forrest, S. R.; Brooks, J.; Michalski, L.; Brown, J. Highly Efficient, Near-Infrared Electrophosphorescence from a Pt–Metalloporphyrin Complex. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (7), 1109–1112.
(248) Zhou, Y.; Gao, H.; Wang, X.; Qi, H. Electrogenerated Chemiluminescence from Heteroleptic Iridium(III) Complexes with Multicolor Emission. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (4), 1446–1453.
(249) Drouet, S.; Paul-Roth, C. O.; Fattori, V.; Cocchi, M.; Williams, J. A. G. Platinum and Palladium Complexes of Fluorenyl Porphyrins as Red Phosphors for Light-Emitting Devices. *New J Chem* **2011**, *35* (2), 438–444.
(250) Dabbousi, B. O.; Bawendi, M. G.; Onitsuka, O.; Rubner, M. F. Electroluminescence from CdSe Quantum-dot/Polymer Composites. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *66* (11), 1316–1318.
(251) Bansal, A. K.; Antolini, F.; Zhang, S.; Stroea, L.; Ortolani, L.; Lanzi, M.; Serra, E.; Allard, S.; Scherf, U.; Samuel, I. D. W. Highly Luminescent Colloidal CdS Quantum Dots with Efficient Near-Infrared Electroluminescence in Light-Emitting Diodes. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (3), 1871–1880.
(252) Nirmal, M.; Dabbousi, B. O.; Bawendi, M. G.; Macklin, J. J.; Trautman, J. K.; Harris, T. D.; Brus, L. E. Fluorescence Intermittency in Single Cadmium Selenide Nanocrystals. *Nature* **1996**, *383* (6603), 802–804.
(253) Golden, J. H.; Deng, H.; Disalvoa, F. J.; Fréchet, J. M.; Thompson, P. M. Monodisperse Metal Clusters 10 Angstroms in Diameter in a Polymeric Host: The “monomer as Solvent’’ Approach.” *Science* **1995**, *268* (5216), 1463–1466.
(254) Molard, Y.; Dorson, F.; Brylev, K. A.; Shestopalov, M. A.; Le Gal, Y.; Cordier, S.; Mironov, Y. V.; Kitamura, N.; Perrin, C. Red-NIR Luminescent Hybrid Poly(Methyl Methacrylate) Containing Covalently Linked Octahedral Rhenium Metallic Clusters. *Chem. – Eur. J.* **2010**, *16* (19), 5613–5619.
(255) Molard, Y.; Labbé, C.; Cardin, J.; Cordier, S. Sensitization of Er3+ Infrared Photoluminescence Embedded in a Hybrid Organic-Inorganic Copolymer Containing Octahedral Molybdenum Clusters. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23* (38), 4821–4825.
(256) Amela-Cortes, M.; Garreau, A.; Cordier, S.; Faulques, E.; Duvail, J.-L.; Molard, Y. Deep Red Luminescent Hybrid Copolymer Materials with High Transition Metal Cluster Content. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (8), 1545–1552.
(257) Amela-Cortes, M.; Cordier, S.; Naumov, N. G.; Mériadec, C.; Artzner, F.; Molard, Y. Hexacyano Octahedral Metallic Clusters as Versatile Building Blocks in the Design of Extended Polymeric Framework and Clustomesogens. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (46), 9813–9823.
(258) Amela-Cortes, M.; Paofai, S.; Cordier, S.; Folliot, H.; Molard, Y. Tuned Red NIR Phosphorescence of Polyurethane Hybrid Composites Embedding Metallic Nanoclusters for Oxygen Sensing. *Chem. Commun. Camb. Engl.* **2015**, *51* (38), 8177–8180.
(259) Huang, F.; Hou, L.; Shen, H.; Jiang, J.; Wang, F.; Zhen, H.; Cao, Y. Synthesis, Photophysics, and Electroluminescence of High-Efficiency Saturated Red Light-Emitting Polyfluorene-Based Polyelectrolytes and Their Neutral Precursors. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15* (25), 2499–2507.

(260) Wood, S. M.; Prévôt, M.; Amela-Cortes, M.; Cordier, S.; Elston, S. J.; Molard, Y.; Morris, S. M. Polarized Phosphorescence of Isotropic and Metal-Based Clustomesogens Dispersed into Chiral Nematic Liquid Crystalline Films. *Adv. Opt. Mater.* **2015**, *3* (10), 1368–1372.
(261) Molard, Y. Clustomesogens: Liquid Crystalline Hybrid Nanomaterials Containing Functional Metal Nanoclusters. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49* (8), 1514–1523.
(262) Nayak, S. K.; Amela-Cortes, M.; Neidhardt, M. M.; Beardsworth, S.; Kirres, J.; Mansueto, M.; Cordier, S.; Laschat, S.; Molard, Y. Phosphorescent Columnar Hybrid Materials Containing Polyionic Inorganic Nanoclusters. *Chem Commun* **2016**, *52* (15), 3127–3130.
(263) Prévôt, M.; Amela-Cortes, M.; Manna, S. K.; Lefort, R.; Cordier, S.; Folliot, H.; Dupont, L.; Molard, Y. Design and Integration in Electro-Optic Devices of Highly Efficient and Robust Red-NIR Phosphorescent Nematic Hybrid Liquid Crystals Containing [Mo6I8(OCOCnF2n+1)6]2− (n = 1, 2, 3) Nanoclusters. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25* (31), 4966–4975.
(264) Michaelis, V. K.; Aguiar, P. M.; Kroeker, S. Probing Alkali Coordination Environments in Alkali Borate Glasses by Multinuclear Magnetic Resonance. *J. Non-Cryst. Solids* **2007**, *353* (26), 2582–2590.
(265) Reinhold, C. J.; Anderson, P. A.; Edwards, P. P.; Terskikh, V. V.; Ratcliffe, C. I.; Ripmeester, J. A. 133Cs NMR and ESR Studies of Cesium-Loaded LiX and LiA Zeolites. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (46), 17796–17803.
(266) Jackson, J. A.; Newsham, M. D.; Worsham, C.; Nocera, D. G. Efficient Singlet Oxygen Generation from Polymers Derivatized with Hexanuclear Molybdenum Clusters. *Chem. Mater.* **1996**, *8* (2), 558–564.
(267) Wang, X.; Wolfbeis, O. S. Optical Methods for Sensing and Imaging Oxygen: Materials, Spectroscopies and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (10), 3666–3761.
(268) Maverick, A. W.; Najdzionek, J. S.; MacKenzie, D.; Nocera, D. G.; Gray, H. B. Spectroscopic, Electrochemical, and Photochemical Properties of Molybdenum(II) and Tungsten(II) Halide Clusters. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105* (7), 1878–1882.
(269) Kido, J.; Matsumoto, T. Bright Organic Electroluminescent Devices Having a Metal-Doped Electron-Injecting Layer. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73* (20), 2866–2868.
(270) Choudhury, K. R.; Yoon, J.; So, F. LiF as an N-Dopant in Tris(8-Hydroxyquinoline) Aluminum Thin Films. *Adv. Mater.* **2008**, *20* (8), 1456–1461.
(271) Wang, Q.; Aziz, H. Degradation of Organic/Organic Interfaces in Organic Light-Emitting Devices Due to Polaron-Exciton Interactions. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5* (17), 8733–8739.
(272) Luo, Y.; Aziz, H.; Xu, G.; Popovic, Z. D. Similar Roles of Electrons and Holes in Luminescence Degradation of Organic Light-Emitting Devices. *Chem. Mater.* **2007**, *19* (8), 2079–2083.
(273) Irimia-Vladu, M.; Głowacki, E. D.; Voss, G.; Bauer, S.; Sariciftci, N. S. Green and Biodegradable Electronics. *Mater. Today* **2012**, *15* (7), 340–346.
(274) Lei, T.; Guan, M.; Liu, J.; Lin, H.-C.; Pfattner, R.; Shaw, L.; McGuire, A. F.; Huang, T.-C.; Shao, L.; Cheng, K.-T.; Tok, J. B.-H.; Bao, Z. Biocompatible and Totally Disintegrable Semiconducting Polymer for Ultrathin and Ultralightweight Transient Electronics. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2017**, *114* (20), 5107–5112.
(275) Zhong, C.; Deng, Y.; Roudsari, A. F.; Kapetanovic, A.; Anantram, M. P.; Rolandi, M. A Polysaccharide Bioprotonic Field-Effect Transistor. *Nat. Commun.* **2011**, *2*, ncomms1489.
(276) Chang, J.-W.; Wang, C.-G.; Huang, C.-Y.; Tsai, T.-D.; Guo, T.-F.; Wen, T.-C. Chicken Albumen Dielectrics in Organic Field-Effect Transistors. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (35), 4077–4081.
(277) Yumusak, C.; Singh, T. B.; Sariciftci, N. S.; Grote, J. G. Bio-Organic Field Effect Transistors Based on Crosslinked Deoxyribonucleic Acid (DNA) Gate Dielectric. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95* (26), 263304.
(278) Irimia-Vladu, M.; Troshin, P. A.; Reisinger, M.; Schwabegger, G.; Ullah, M.; Schwoediauer, R.; Mumyatov, A.; Bodea, M.; Fergus, J. W.; Razumov, V. F.; Sitter, H.; Bauer, S.; Sariciftci, N. S. Environmentally Sustainable Organic Field Effect Transistors. *Org. Electron.* **2010**, *11* (12), 1974–1990.

(279) Irimia-Vladu, M.; Głowacki, E. D.; Troshin, P. A.; Schwabegger, G.; Leonat, L.; Susarova, D. K.; Krystal, O.; Ullah, M.; Kanbur, Y.; Bodea, M. A.; Razumov, V. F.; Sitter, H.; Bauer, S.; Sariciftci, N. S. Indigo--a Natural Pigment for High Performance Ambipolar Organic Field Effect Transistors and Circuits. *Adv. Mater. Deerfield Beach Fla* **2012**, *24* (3), 375–380.

(280) Glowacki, E. D.; Leonat, L.; Voss, G.; Bodea, M.; Bozkurt, Z.; Irimia-Vladu, M.; Bauer, S.; Sariciftci, N. S. Natural and Nature-Inspired Semiconductors for Organic Electronics; International Society for Optics and Photonics, 2011; Vol. 8118, p 81180M.

(281) Kanbur, Y.; Irimia-Vladu, M.; Głowacki, E. D.; Voss, G.; Baumgartner, M.; Schwabegger, G.; Leonat, L.; Ullah, M.; Sarica, H.; Erten-Ela, S.; Schwödiauer, R.; Sitter, H.; Küçükyavuz, Z.; Bauer, S.; Sariciftci, N. S. Vacuum-Processed Polyethylene as a Dielectric for Low Operating Voltage Organic Field Effect Transistors. *Org. Electron.* **2012**, *13* (5), 919–924.

Résumé

L'objectif de cette thèse était de démontrer les potentialités de l'impression à jet d'encre pour le pilotage d'une HLED, contenant des clusters métalliques phosphorescents dans le rouge, par des transistors organiques à effet de champ. Pour atteindre ce but, le projet a été divisé en deux parties : I) La fabrication et l'optimisation de transistors organiques de type n par photolithographie puis le transfert technologique vers l'impression à jet d'encre et II) le développement de matériaux hybrides luminescents pour la réalisation d'HLED.

Pour la partie transistor, nous avons obtenu une meilleure compréhension des facteurs influençant l'injection de charges mais aussi la stabilité électrique pour un transistor de géométrie grille basse/contacts bas avec le fullerène C_{60} évaporé (SCO). Nous avons démontré que la résistance de contact est d'une part gouvernée par la morphologie du SCO au niveau des électrodes et d'autre part indépendante du travail de sortie du métal. En outre, nous avons vu que la stabilité électrique des transistors est fortement impactée par la nature du contact source et drain. L'optimisation des transistors fabriqués par photolithographie, qui a essentiellement consisté à modifier les interfaces, nous a permis de développer des transistors de type n performants avec des mobilités à effet de champ saturées allant jusqu'à 1,5 $cm^2/V.s$ pour une température maximale de fabrication de 115 °C. Le transfert vers un transistor fabriqué par impression à jet d'encre a ensuite été effectué. Nous avons démontré que les morphologies de l'électrode de grille et de l'isolant, fabriqués par impression à jet d'encre, ont un impact négligeable sur les performances des transistors. Pour notre structure imprimée, l'injection de charges aux électrodes S/D est en fait le facteur clé pour la réalisation de transistors performants.

Finalement, des matériaux phosphorescents rouges à base de clusters métalliques octaédriques de molybdène ont été développés. Le copolymère hybride résultant présentait un rendement quantique de photoluminescence de 51 %. La réalisation de l'HLED a ensuite été effectuée par combinaison d'une LED bleue commercial et du copolymère dopé avec des clusters octaédriques de molybdène pour des applications possibles en biologie ou dans l'éclairage.

Mots clés:

Semi-conducteur organique, transistor à effet de champ organique, fullerène C60, impression à jet d'encre, encre SU8, cluster octaédrique de molybdène, matériau hybride phosphorescent rouge

Abstract

The objective of this thesis was to demonstrate the potentialities of inkjet printing to drive an HLED containing red phosphorescent metallic clusters, with organic field effect transistors. To achieve this goal, the project was divided into two parts: I) The fabrication and optimization of n-type organic transistors by photolithography and then transfer to inkjet printing and II) the development of luminescent hybrid materials for HLED realization.

Concerning transistors, we obtained a better understanding of the factors influencing charges injection but also the electrical stability for bottom gate/ bottom contact geometry transistor with evaporated C_{60} semiconductor (OSC). We have demonstrated that the contact resistance is on the one hand governed by the morphology of the OSC at the electrodes and on the other hand independent of the metal work function. In addition, we have observed that electrical stability of transistor is strongly impacted by the source and drain contact nature. The optimization of photolithography transistors, which essentially consisted of modifying the interfaces, allowed us to develop efficient n-type transistors with saturated field effect mobilities up to 1.5 $cm^2/V.s$ for a maximal process temperature of 115 °C. The technological transfer to inkjet printed transistors was then performed. We demonstrated that gate electrode and insulator morphologies, deposited by inkjet printing, have a negligible impact on transistor performances. For our printed structure, charges injection at the S/D electrodes is in fact the key factor for high performance transistors fabrication.

Finally, red phosphorescent materials based on molybdenum octahedral metal cluster have been developed. The resulting hybrid copolymer showed photoluminescence quantum yield up to 51%. The realization of the HLED was then carried out by combining a commercial blue LED and the copolymer doped with octahedral molybdenum clusters for possible applications in biology or lighting.

Keywords:

Organic semiconductor, organic field effect transistor, fullerene C60, inkjet printing, SU8 ink, molybdenum octahedral cluster, red phosphorescent hybrid material

Liste des publications et communications

Publications acceptées

- M. Robin, W. Kuai, M. Amela-Cortes, S. Cordier, Y. Molard, T. Mohammed-Brahim, E. Jacques, and M. Harnois, « *Epoxy Based Ink as Versatile Material for Inkjet-Printed Devices* », ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 7, nº 39, p. 21975‑21984, oct. 2015.

- S. Thiery, D. Tondelier, B. Geffroy, E. Jacques, M. Robin, R. Métivier, O. Jeannin, J. Rault-Berthelot, et C. Poriel, « *Spirobifluorene-2,7-dicarbazole-4'-phosphine Oxide as Host for High-Performance Single--Layer Green Phosphorescent OLED Devices* », Org. Lett., vol. 17, nº 19, p. 4682‑4685, oct. 2015.

- M. Robin, M. Harnois, Y. Molard, E. Jacques, « *Improvement of n-type OTFT electrical stability by gold electrode modification* », Organic Electronic 39 (2016) 214-221

- S.J Moon, M. Robin, K. Wenlin, Y. Molard, B.S. Bae, T. Mohammed-Brahim, E. Jacques, M. Harnois « *Morphological impact of insulator on inkjet-printed transistor* » Flex. Print. Electron. 2 035008, 2017

Brevets

- « *Nanocomposite material made of a polymer-matrix comprising peo-containing polymers and metal salts of luminescent polyanionic metal clusters* » Y. Molard, M. Amela-Cortes, M. Robin, S. Cordier, E. Molina, Eur. Pat. Appl. 2017, 17306490.8

Publications soumises

- M. Robin, N. Dumait, M. Amela-Cortes, C. Roiland, S. Cordier, M. Harnois, E. Jacques, H. Folliot, Y. Molard « *Soft introduction of red emitting phosphorescent inorganic nanoclusters in lighting device for singlet oxygen generation* »

- Franck Camerel,* Fredrick Kinloch, Malo Robin, Olivier Jeannin, Nikolai Naumov, Emmanuel Jacques, Yann Molard* « *Ionic Associations between Hexanuclear Clusters and Liquid Crystalline Triphenylene Tethered Imidazoliums* »

Communications

- M. Robin, Y. Molard, M. Harnois, E. Jacques « Ecrans OLEDs à matrice active organique réalisés par Impression à Jet d'Encre » **Oral**, JNRDM 2015, Bordeaux, France

- M. Robin, M. Amela-Cortes, S. Cordier, M. Harnois, E. Jacques, Y. Molard « *Phosphorescent hybrid nanomaterials for inkjet printing* » **Oral**, CLUSPOM 2016, Rennes, France

- S. Bebiche, W. Kuai, M. Robin, Y. Liu, S.J. Moon, T. Mohammed-Brahim, E. Jacques, M. Harnois « *SU8 Photoresist as efficient gate insulator of OFETs* » **Poster**, ITC 2016, Taiwan