

N° d'ordre : 40372

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

THESE DE DOCTORAT

Présentée en vue
d'obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Automatique, Génie Informatique et Traitement de Signal

par

Xuyuan TAO

Systemes intelligents intégrés aux structures textiles

Soutenue le 16/11/2010 devant le jury d'examen :

Rapporteur	Lieva VAN LANGENHOVE Prof. Univ Gent	(Belgique)
Rapporteur	Bernard RATIER Prof. Univ Limoges	(Limoges)
Examineur	Isabelle CHARTIER Ingénieur CEA	(Grenoble)
Président du jury	Mireille BAYART Prof. Polytech'Lille	(Villeneuve d'Ascq)
Directeur de thèse	Vladan KONCAR Prof. ENSAIT	(Roubaix)
Directeur de thèse	Claude DUFOUR MCF HDR USTL	(Villeneuve d'Ascq)

Thèse préparée dans les Laboratoires GEMTEX et IEMN

Remerciements

Cette thèse a été réalisée à l'ENSAIT (Ecole nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles) au sein du laboratoire de recherche GEMTEX (Génie et Matériaux Textiles) et à l'IEMN (Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie) dans l'équipe NCM (Nanostructures et Composants Moléculaires).

Je tiens à remercier Prof. Lieva VAN LANGENHOVE et Prof. Bernard RATIER qui ont bien voulu accepter d'être les rapporteurs de ce travail. Je remercie également Ing. Isabelle CHARTIER et Prof. Mireille BAYART d'avoir accepté de remplir le rôle d'examineurs.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mon directeur de recherche, Monsieur Vladan KONCAR, Professeur des universités à l'ENSAIT pour m'avoir fait confiance, dirigé et soutenu tout au long de ma thèse et surtout pour sa présence et la patience dont il a fait preuve durant toute la rédaction qui est comme pour tous les thésards, un moment difficile. Je remercie bien évidemment mon autre directeur de cette thèse Monsieur Claude DUFOUR, à l'IEMN pour m'avoir encadré et orienté durant ces trois années pour ses compétences et sa disponibilité et pour ses corrections dans le manuscrit de ma thèse.

J'adresse tout spécialement mes remerciements à Monsieur Philippe ROLLET, Président de l'USTL (Université des Sciences et Technologies de Lille 1) pour le support financier accordé de cette thèse.

J'exprime mes remerciements à toute l'équipe des enseignants-chercheurs du laboratoire GEMTEX ainsi qu'au personnel de l'ENSAIT, plus particulièrement à Maryline LEWANDOWSKI, Cédric COCHRANE, Sabine CHLEBICKI, François DASSONVILLE, Christian FOURNIER, Marcel GEVAERT, Aicha DOUIRI, Gilles BARDEL, Virginie CHUPIN, Besoa RABENASOLO et Pierre DOUILLET pour leurs conseils chaleureux sympathiques et pratiques durant mes trois années de vie professionnelle en tant que doctorant.

Je remercie également tous les thésards et ex-thésards du GEMTEX qui m'ont encouragé, soutenu et avec lesquels j'ai passé de vrais moments de bonheur. Je remercie donc particulièrement Aurélie CAYLA, Claire GRELAKOWSKI, Gwladys BENISTANT, Stojanka PETRUSIC, Jalloul ELFEHRI, Inès BOUFATHEH, Gauthier BEDEK, Gaurav AGARWAL, Ahmed KERKENI, Ludivine

MEUNIER, Marion AMIOT, Awasoronfe DOUMBIA, Yijun ZHU, Xiaoguang DENG, Ayham ALRUHBAN, Lichuan WANG, Vanessa PASQUET, Nizar DIDANE, Dimitri CONSTANZA, Ahmed HAMMOUDA, Walid NAJJAR, Etienne ZHAM, Jean-Vincent RISICATO etc.

Je veux ici remercier aussi toute l'équipe NCM de l'EMN où la majorité des manipulations ont été réalisées, pour la bonne humeur, l'humour et surtout le bon esprit qu'ils m'ont fait connaître pendant ces trois années. Je remercie Dominique VUILLAUME, Directeur de cette équipe, et Kamal LMIMOUNI, Maître de Conférences, pour leur présence et patience. Que soit remercié ici Stéphane LENFANT pour sa disponibilité pendant les discussions sur les transistors, David GUERIN pour son aide sur les manipulations chimiques, Stéphane PLEUTIN pour les discussions théoriques et Nicolas CLEMENT pour les discussions scientifiques. Je remercie également les chercheurs, ingénieurs et techniciens de l'EMN, David TROADEC pour ses explications sur le principe de FIB, Yannick COFFINIER pour les franches rigolades, André LEROY pour son aide sur l'évaporation thermique sous vide, Olivier BRICE pour son aide sur la logistique, Christophe BOYAVAL pour son aide sur le MEB et Jean-Michel MALLET pour sa contribution de fabrication des pièces mécaniques.

Je voudrais remercier également mes collègues dans le bureau 138 de l'EMN pour leurs disponibilité et leur soutien : Marc TERNISIEN, Fabien ALIBART, Nela BEJENARU, Kacem SMAALI et Nezha MOUTAIM.

Bien évidemment, je ne voudrais pas oublier les professeurs, les doctorants et les ingénieurs du groupe PhLAM (laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules) au bâtiment P5 de l'USTL qui m'ont initié au dépôt des couches d'ITO par sol-gel. Je remercie Mohamed BOUZAOUI, Ihsan FSAIFES, Laurent HAY etc.

Je veux aussi remercier Anne-Marie BLACHENET du bâtiment C6 de l'ENSCL (Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille). Elle m'a assisté sur la préparation des échantillons en utilisant les machines de coupe et la technique de polissage.

Un grand merci également à tous les enseignants et techniciens de l'Université de Donghua à Shanghai pour leurs aides pendant les cinq années d'éducation supérieure en Chine. Je voudrais spécialement remercier le professeur Lu WANG qui a organisé le programme de double diplôme avec l'ENSAIT en me permettant de venir en France. Je tiens également à remercier le professeur Yiping QIU, mon directeur de Master de recherche de l'Université de Donghua. Son attitude

ponctuelle à la recherche scientifique et humeur optimiste à la vie m'ont encouragé à m'investir dans le domaine de la recherche. Je veux remercier Liu LU pour son compte de la bibliothèque de NCSU (North Carolina State University) qui m'a permis de chercher les articles scientifiques dans les bases de données scientifiques.

Bien sûr, la liste ne serait pas complète si je ne remerciais pas mes copains et copines qui m'ont accompagné durant ces cinq années d'étude en France : Jiangliang YUAN, Xiao CHEN, XINU WANG, Yi ZHANG, Wei ZHANG, Yiyu ZHANG, WenJing SHI, Xien HAN, Ying LE, Shuang ZHANG, Jun YIN, Yifan GENG, Yupeng DU, Shuhua ZHENG, Junpeng LIU, Jing PENG, Xiang ZONG, Suyi GONG etc. Je veux également remercier toute la famille de Frédéric AELBRECHT, qui m'a accueilli en son sein et m'a donné la culture française.

Pour finir, je souhaite remercier tous mes proches, mes parents et mes amis pour leur soutien moral et leurs encouragements. Je donne une mention particulière à Siliang TAI qui m'a soutenu, même à distance, dans tous les moments, les meilleurs comme les pires. Elle est ma motivation et ma force pour entreprendre chaque challenge de ma vie.

Table des matières

INTRODUCTION.....	1
-------------------	---

CHAPITRE I GENERALITE SUR FIL CONDUCTEUR ET TRANSISTOR FIBREUX

1. ETAT DE L'ART - FIBRES ET FILS CONDUCTEURS	5
1.1. FIBRES CONDUCTRICES MÉTALLIQUES.....	6
1.2. FIBRES CONDUCTRICES À BASE DE POLYMÈRE CONDUCTEUR.....	6
1.3. COMPOSITE POLYMÈRE CONDUCTEUR (CPC)	10
1.3.1. <i>La matrice</i>	10
1.3.2. <i>Les charges</i>	11
2. ETAT DE L'ART - FIBRES SEMI-CONDUCTRICES-TRANSISTORS TEXTILES.....	11
2.1. GÉNÉRALITÉ SUR LES SEMI-CONDUCTEURS ORGANIQUES [29-30]	11
2.1.1. <i>Définition de la notion de polymères conjugués</i>	12
2.1.2. <i>La structure des semi-conducteurs organiques</i>	14
2.2. NOTION DE PORTEURS DE CHARGES [29-30]	16
2.2.1. <i>Origine des porteurs de charge</i>	17
2.2.2. <i>Nature des porteurs de charge</i>	18
2.3. MODÈLES DE TRANSPORT DE CHARGES DANS LES SEMI-CONDUCTEURS ORGANIQUES [29-30]	21
2.3.1. <i>Transport par bande</i>	21
2.3.2. <i>Transport polaronique</i>	21
2.3.3. <i>Transport par saut (hopping)</i>	22
2.3.4. <i>Transport limité par piégeage-dépiégeage multiple (Multiple Trapping and Release)</i>	23
2.4. GÉNÉRALITÉ SUR LES TRANSISTORS À EFFET DE CHAMP ORGANIQUES (OFET)	25
2.4.1. <i>Bref historique des transistors à effet de champ organiques</i>	25
2.4.2. <i>Différentes architectures du transistor OFET</i>	27
2.4.3. <i>Principe de fonctionnement du transistor OFET [77]</i>	29
2.4.4. <i>Caractéristiques électriques du transistor OFET</i>	33
2.4.5. <i>Les paramètres issus de la caractérisation électrique des OFETs</i>	34
2.5. GÉNÉRALITÉ SUR LES TRANSISTORS ÉLECTROCHIMIQUES ORGANIQUES (OECT)	35
2.5.1. <i>Bref historique des transistors électrochimiques</i>	35
2.5.2. <i>Différentes architectures du transistor OECT</i>	36
2.5.3. <i>Principe de fonctionnement de OECT</i>	38
2.5.1. <i>Caractéristiques électriques du transistor OECT</i>	41
2.5.2. <i>Les paramètres issus de la caractérisation électrique pour OECT</i>	42
2.6. HISTORIQUE DES TRANSISTORS FIBREUX ORGANIQUES.....	43
2.6.1. <i>Transistors fibreux avec un diélectrique mince</i>	43
2.6.2. <i>Transistors fibreux avec électrolyte</i>	49
3. CONCLUSION	52

CHAPITRE II MATERIAUX ETUDIES ET METHODE « SOL-GEL »

1. LES OXYDES TRANSPARENTS CONDUCTEURS, ITO (INDIUM D'OXYDE DOPÉ PAR ÉTAIN)	54
1.1. CARACTÉRISTIQUES DES OTC.....	54
1.1. CLASSIFICATION DES OTC	55
1.1.1. OTC Binaires.....	55
1.1.2. OTC Ternaires.....	55
1.1.3. OTC Multicomposants.....	56
1.2. STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DE L'OXYDE D'INDIUM DOPÉ À L'ÉTAIN $IN_2O_3:SnO_2$	56
1.3. TECHNIQUES DE DÉPÔTS DES FILMS MINCES D'OTC.....	58
1.3.1. CVD (Chemical Vapor Desposition)	58
1.3.2. Pulvérisation (Sputtering)	58
1.3.3. Pyrolyse.....	59
1.3.4. Evaporation sous vide	59
2. LES MATÉRIAUX ORGANIQUES CONDUCTEURS ET SEMI-CONDUCTEURS.....	59
2.1. MATÉRIAUX ORGANIQUES CONDUCTEURS	59
2.2. MATÉRIAUX ORGANIQUES SEMI-CONDUCTEURS.....	61
2.2.1. Structure et propriétés d'oligomère semi-conducteur	61
2.2.2. Structure et propriétés de polymère semi-conducteur	61
3. LA VOIE « SOL-GEL » ET SON INTÉRÊT POUR LES TEXTILES	63
3.1. ENDUCTION PAR VOIE LIQUIDE	63
3.2. PROCÉDÉ SOL-GEL	63
3.3. RÉACTIONS MISES EN JEU	64
3.4. INTÉRÊT DE L'ENDUCTION LIQUIDE INORGANIQUE PAR VOIE SOL-GEL POUR LES TEXTILES.....	65
4. CONCLUSION	66

CHAPITRE III OUTILS DE REALISATION ET D'ANALYSE DES DISPOSITIFS : FILS CONDUCTEURS ET TRANSISTORS ORGANIQUES FIBREUX

1. ENDUCTION SOL-GEL ET ENDUCTION SEMI-CONDUCTEUR POLYMÈRE	68
1.1. APPAREIL DE DÉPÔT SUR ÉCHANTILLONS.....	68
1.2. LIGNE D'ENDUCTION CONTINUE.....	70
2. DÉPÔT DE COUCHE SILICE PAR LA TECHNIQUE PECVD	71
2.1. MÉCANISMES CHIMIQUES ET PHYSIQUES DU PECVD	72
2.2. LES PARAMÈTRES DE DÉPÔT UTILISÉS	73
3. RÉALISATION DES ÉLECTRODES DE SOURCE ET DRAIN	74
4. EVAPORATION DE SEMI-CONDUCTEUR OLIGOMÈRE	75
5. CARACTÉRISATION MORPHOLOGIQUE	77

5.1. LE PROFILOMÈTRE.....	77
5.2. LA MICROSCOPIE À CHAMP PROCHE : L'AFM	77
5.2.1. Principes de fonctionnement	78
5.2.2. Les forces mises en jeu.....	79
5.2.3. Les différents modes de fonctionnement.....	80
5.2.4. Présentation de l'AFM utilisé	81
5.3. LA MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE BALAYAGE : MEB.....	82
5.3.1. Principe de fonctionnement.....	82
5.3.2. Présentation le MEB utilisé	83
6. MESURE ÉLECTRIQUES DES COMPOSANTS	84
6.1. MESURE LA RÉSISTANCE PAR LA MÉTHODE DE QUATRE POINTS.....	84
6.2. MESURE LES COURBES DE TRANSFERT ET DE SORTIE	86
6.3. MESURE LES CARACTÉRISTIQUES DE CIRCUIT ÉLECTRIQUE	86
7. CONCLUSION	86

CHAPITRE IV ELABORATION DES FILS CONDUCTEURS (ITO) – CARACTERISATIONS MECANIQUES ET ELECTRIQUES
--

1. PRÉPARATION DES SOLUTIONS.....	90
2. DÉPÔT DU FILM ITO SUR LES LAMES EN SILICE	91
2.1. PROCÉDÉ DE DÉPÔT	91
2.2. CARACTÉRISATIONS DES FILMS ITO SUR LES LAMES.....	92
2.2.1. Epaisseur de couche.....	92
2.2.2. Les propriétés optiques	93
2.2.3. Les propriétés électriques	94
2.2.4. Les propriétés morphologiques.....	95
3. DÉPÔT LE FILM SUR LES FIBRES TEXTILES	97
3.1. LES PROPRIÉTÉS THERMIQUES DES FILS EN KEVLAR.....	97
3.2. CARACTÉRISATION DES FILS CONDUCTEURS	98
3.2.1. Propriétés morphologiques.....	98
3.2.2. Propriétés électriques	104
3.2.3. Propriétés mécaniques.....	105
4. CONCLUSION	107

CHAPITRE V REALISATION ET CARACTERISATIONS DES TRANSISTORS FIBREUX ORGANIQUES A EFFET DE CHAMP

1. RÉALISATION DES OFET À BASE D'OLIGOMÈRE	110
1.1. RÉALISATION DES OFETS À BASE D'OLIGOMÈRE SUR WAFER.....	110
1.2. RÉALISATION DES TRANSISTORS FIBREUX À BASE D'OLIGOMÈRE	112

2. CARACTÉRISATION DES OFETS À BASE D'OLIGOMÈRE	113
2.1. CARACTÉRISATION DES OFETS À BASE D'OLIGOMÈRE WAFER	113
2.1.1. <i>Caractéristiques électriques</i>	113
2.1.2. <i>Caractéristiques morphologiques</i>	115
2.2. CARACTÉRISATION DES TRANSISTORS FIBREUX À EFFET DE CHAMP À BASE D'OLIGOMÈRE	115
2.2.1. <i>Épaisseur de couche isolante</i>	115
2.2.2. <i>Caractéristiques électriques</i>	117
2.2.3. <i>Caractéristiques morphologiques</i>	119
2.3. BILAN SUR LES TRANSISTORS À BASE D'OLIGOMÈRE.....	120
3. RÉALISATION DES OFETS À BASE DE POLYMÈRE	122
3.1. RÉALISATION DES OFETS À BASE DE POLYMÈRE SUR WAFER	122
3.2. RÉALISATION DES TRANSISTORS FIBREUX À EFFET DE CHAMP À BASE DE POLYMÈRE	124
4. CARACTÉRISATION DES OFETS À BASE DE POLYMÈRE.....	124
4.1. CARACTÉRISATIONS DES OFETS À BASE DE POLYMÈRE SUR WAFER	124
4.1.1. <i>Caractéristiques électriques</i>	124
4.1.2. <i>Caractéristiques morphologiques</i>	126
4.2. CARACTÉRISATIONS DES TRANSISTORS FIBREUX À EFFET DE CHAMP À BASE DE POLYMÈRE	128
4.2.1. <i>Caractéristiques électriques</i>	128
4.2.2. <i>Caractéristiques morphologiques</i>	129
4.3. BILAN SUR LES TRANSISTORS À BASE DE POLYMÈRE	131
5. CONCLUSION	133

CHAPITRE VI RÉALISATION ET CARACTÉRISATIONS DES TRANSISTORS FIBREUX ORGANIQUES ÉLECTROCHIMIQUES
--

1. RÉALISATION DES TRANSISTORS ÉLECTROCHIMIQUES.....	136
1.1. ENDUCTION D'UN FIL TEXTILE D'UNE COUCHE CONDUCTRICE	136
1.2. PRÉPARATION DE L'ÉLECTROLYTE	137
1.3. MISE EN ŒUVRE D'UN TRANSISTOR	138
1.3.1. <i>La topologie du transistor « croisé »</i>	138
1.3.2. <i>La topologie de transistor « ligne parallèle »</i>	139
2. CARACTÉRISATION DES TRANSISTORS ÉLECTROCHIMIQUES.....	141
2.1. CARACTÉRISTIQUES MORPHOLOGIQUES	141
2.2. CARACTÉRISTIQUES ÉLECTRIQUES.....	143
2.2.1. <i>Résistance du fil conducteur</i>	143
2.2.2. <i>Caractéristiques électriques des transistors fibreux en Kevlar</i>	146
2.2.3. <i>Caractéristique électrique des transistors fibreux en coton</i>	150
2.2.4. <i>Influence de la tension de drain-source sur le vieillissement de transistor fibreux</i>	151
3. RÉALISATION ET CARACTÉRISATION DE CIRCUITS ÉLECTRONIQUES	153
3.1. CIRCUIT ÉLECTRONIQUE NUMÉRIQUE.....	154

3.1.1. <i>Circuit Inverseur</i>	154
3.1.2. <i>Circuit NON-OU (NOR)</i>	158
3.2. CIRCUIT ANALOGIQUE.....	160
4. CONCLUSION	161
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	163
BIBLIOGRAPHIQUE	167

Table des figures

Figure 1 : Le fil composé de multifilaments avec torsion en 100% inox (en haut), le fil composé de 20% inox et 80% fibre courte en polyester (au milieu) et le fil composé d'un noyau en polyester entouré de fibres en cuivre argenté (en bas).....	6
Figure 2 : Structures générales de quelques Polymères Conducteurs Electroniques Intrinsèques [13]	8
Figure 3 : (a) Panion TM multifilament (b) 3-D Panion TM tube tressée [15]	9
Figure 4 : Section de fil de laine avec le revêtement polypyrrole en utilisant la méthode vapeur-phase continue [22].....	10
Figure 5 : Exemples des polymères conjugués utilisés en électronique et optoélectronique organique a) systèmes hétérocycliques, b) systèmes aromatiques et c) systèmes mixtes	12
Figure 6 : Exemples des petites molécules.....	12
Figure 7 : Représentations a) du carbone hybridé sp^3 , b) du carbone hybridé sp^2	13
Figure 8 : Origine de la double liaison du carbone et hybridation des orbitales moléculaires en trois orbitales dégénérées sp^2	13
Figure 9 : Construction des bandes énergétiques π et π^*	15
Figure 10 : Représentation des niveaux d'énergie σ et π	16
Figure 11 : Soliton dans le polyacétylène.....	18
Figure 12 : Mécanisme d'apparition d'un polaron dans le polythiophène	19
Figure 13 : Mécanisme de dopage avec 2 polarons sur la chaîne de polythiophène	20
Figure 14 : Mécanisme de dopage avec 1 bipolaron sur la chaîne de polythiophène	20
Figure 15 : Modélisation de l'évolution de la mobilité en fonction de la température d'après le modèle de V.R.H. [49]	23
Figure 16 : Mécanisme et schéma de bande de transport limité par piégeage-dépiégeage multiple (M.T.R.).....	24
Figure 17 : Evolution des mobilités de transistors organiques [71].....	26

Figure 18 : Nombre des articles de transistors organiques publiées depuis ces ans compté par L'Institut de l'Information Scientifique (ISI) Web.....	27
Figure 19 : Différentes architectures de transistors à effet de champ organiques	28
Figure 20 : Représentation d'un transistor à effet de champ organique (OFET)	29
Figure 21 : Schémas du fonctionnement d'un transistor à effet de champ (a) Création d'un canal d'accumulation de trous (b) Création d'un canal continu d'accumulation de trous entre source et drain (c) Début de la formation de la zone de déplétion (d) Déplétion étendue sur tout le canal	30
Figure 22 : Caractéristiques de transfert dans le régime linéaire [78].....	31
Figure 23 : Caractéristiques de transfert dans le régime de saturation [78]	32
Figure 24 : Caractéristiques de courbes de sortie [78]	33
Figure 25 : Schéma de différentes structures de transistors électrochimiques (a) A la tension appliquée sur la grille, la zone a est oxydée et la zone b est réduite. La tension de grille provoque des réactions d'oxydoréduction dans les zone c et d : la zone c est réduite et la zone d est oxydée (b) A la tension appliquée sur la grille, la zone a est oxydée et la zone b est réduite [106]	37
Figure 26 : Schéma d'un transistor électrochimique dont les électrodes du drain et de la source sont séparées par un canal [102]	37
Figure 27 : Présentation des architectures de transistors électrochimiques (a) LECT (b) VECT [107]	38
Figure 28 : Prototype de transistor électrochimique	38
Figure 29 : La caractérisation de courant vs. tension d'un OECT à base de PEDOT:PSS. Lorsque la tension de la grille est égale à zéro, le transistor est en état « On ». Lorsque $V_g=0,8$ V, le courant de canal est abaissé de plus de deux ordres de grandeur par rapport au courant en état « On »	39
Figure 30 : Schéma d'un OFET à diélectrique de grille électrolytique montre la formation des deux double couches aux interfaces grille/électrolyte et électrolyte/semi-conducteur [108]	40
Figure 31 : Schéma de la valeur d'augmentation et du temps d'attente.....	42
Figure 32 : La courbe du courant I_{ds} versus le temps suite à une excitation d'échelle sur la grille où les temps de commutations OFF-to-ON et ON-to-OFF sont indiqués	43
Figure 33 : (a) Schéma d'un transistor fibreux : le fil en aluminium fonctionne comme la grille et le substrat (fibre grise foncée), une couche SiO_2 (grise) située autour du fil métallique, une	

couche pentacène de 90nm déposée au-dessus de la couche diélectrique (blanche) deux couches d'or (noirs) déposées en haut comme les électrodes drain et source (b) Caractérisation des courbes de sortie d'un transistor fibreux qui représente une fuite de grille [121]..... 44

Figure 34 : (a) Comparaison des caractérisations de courbe de transfert entre la couche polymère PVP et la couche inorganique SiO₂ (b) Caractérisation de courbe de sortie de transistor avec une couche diélectrique PVP 45

Figure 35 : (a) Schéma d'un ruban composé de trois couches : le Kapton sert de substrat, la nitrure de silicium sert à courber le ruban afin d'obtenir un meilleur contact entre le substrat et la couche active et la couche active donne les fonctions différentes au ruban (b) Schéma d'un transistor textile 45

Figure 36 : Un circuit électrique fabriqué par les transistors fibreux (a) Le premier circuit tissé à partir de fibres composant actif, un inverseur logique (b) Schéma de circuit de l'inverseur tissé (c) Un inverseur tissé fonctionnant à 100 Hz et une tension d'alimentation de 17 V 46

Figure 37 : (a) Schéma d'un transistor textile au-dessus d'un ruban (Mylar) (b) Les courbe de sortie du transistor dont la couche semi-conductrice est en pentacène déposée par l'évaporation thermique (c) Prototype de circuit électrique tissé en toile composé des fibres métalliques, isolantes et semi-conductrices [124]..... 47

Figure 38 : (a) Schéma d'un transistor fibreux avec le revêtement isolant et semi-conducteur entièrement autour le fil métallique (b) Mise en place de électrodes par voie « soft lithographie » [125] 48

Figure 39 : Géométrie de transistor cylindrique en couche mince [127] 49

Figure 40 : (a) Géométrie symétrique d'un transistor électrochimique comprenant deux monofilaments se croisant avec un décalage spatial et un gel électrolytique. La flèche blanche représente le déplacement des cations et la flèche noire représente le déplacement des électrons (b) Caractérisation de courbe de sortie d'un transistor électrochimique fibreux avec 10 µm fibres pour le canal et la grille (c) Schéma d'un circuit inverseur et un multiplexeur binaire (d) composé des transistors électrochimiques fabriqués par les filaments Kevlar avec revêtement PDOOT:PSS 51

Figure 41 : (a) Transistor à un carrefour formé de fibres reliées par un électrolyte ionique liquide (b) Image microscopique qui montre un gros plan d'un transistor fibreux sur le côté gauche, et un écart de drain-source pré-patronné visible sur le côté droit de la fibre horizontale 51

Figure 42 : Variation de la résistivité depuis 1970 des oxydes transparents conducteurs binaires non dopés et dopés : SnO₂, In₂O₃ et ZnO [137] 55

Figure 43 : (a) Schématique multidimensionnelle de la nouvelle stratégie de mise en œuvre des OCT ternaires par voie « sol-gel » afin d'améliorer leurs conductivités [138] (b) Résistivité (O) et vitesse de gravure R_E (∇) en fonction de la concentration de $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ dans les films de $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ - $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ [139].....	56
Figure 44 : (A) Structure cristallographique de In_2O_3 (bixbyite), les offres d'oxygènes possibles marqués en blanc (B) Structure de bande de ITO. Les orbitales occupées O(2p) comprennent la bande de valence, alors les orbitales inoccupées In(5s) comprennent la bande de conduction. Défauts d'oxygène (VO: S2) créent des niveaux d'état donateurs 0,03 eV en dessous du bord de bande de conduction et les états d'électrons riches en excès (Sn^{3+} et Sn^{2+}) introduisent de conductivité pour le réseau des oxydes d'indium [140]	57
Figure 45 : a) PEDOT:PSS (BAYTRON P) b) Voltamétrie cyclique à 100 mV s^{-1} de couches PEDOT:PSS [145].....	60
Figure 46 : a) Evolution de la mobilité du P3HT RR en fonction du taux de régiorégularité b) Deux différentes orientations des cristaux de P3HT RR par rapport au substrat [152]	62
Figure 47: Méthodes de dépôt de couches minces par voie liquide : a) trempage retrait (dip-coating), b) enduction centrifuge (spin-coating), c) enduction laminaire (laminar flow coating) [157]	63
Figure 48 : Schéma de procédé « sol-gel ».....	64
Figure 49 : Technique de dépôt par trempage-tirage	68
Figure 50 a) Processus mis en jeu au niveau du ménisque b) Point de stagnation (S) au pied du ménisque [160].....	69
Figure 51 : L'appareil de dépôt par trempage-tirage (dip-coating).....	69
Figure 52 : Schéma du montage de ligne d'enduction continue.....	71
Figure 53 : a) Schéma de mécanisme du PECVD b) Photographie du bâti de PECVD dans la salle blanche (PLASMALAB 80plus OXFORD).....	73
Figure 54 : a) Schéma de principe d'un bâti de métallisation par évaporation sous vide b) Photographie du bâti de métallisation par évaporation	74
Figure 55 : a) Schéma de principe d'un bâti d'évaporation par effet joule b) Photographie intérieure du bâti d'évaporation organique.....	76
Figure 56 : Schéma de principe d'un microscope à force atomique	78

Figure 57 : Représentation des différentes forces rencontrées par la sonde lorsqu'elle s'approche de la surface.....	80
Figure 58 : Courbe d'interaction pointe-surface : modes de l'AFM	80
Figure 59 : a) Photographie du Dimension 3100 b) Vue du scanner.....	82
Figure 60 : Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X.....	83
Figure 61 : Photographie du MEB ULTRA 55	84
Figure 62 : Mesures de résistance par la méthode des quatre pointes.....	84
Figure 63 : a) Vue d'ensemble du banc de mesures électriques b) Vue de la station sous pointes	86
Figure 64 : Elaboration de solution sol-gel.....	90
Figure 65 : Procédé de dépôt des films ITO.....	92
Figure 66 Récapitulation de la relation entre le nombre de couche et l'épaisseur finale pour les concentrations de 0,1mol/l et 0,2 mol/l après le recuit	93
Figure 67 : Transmittance des couches ITO sans recuit et avec recuit (0,2 mol/l , le recuit à la température de 550°C)	93
Figure 68 : Les résistances en carrées de dix couches d'ITO sur les lames en silice	95
Figure 69 : Images MEB des films ITO préparés par les solutions des 0,4 mol/l (a et b), 0,2 mol/l (c et d) et 0,1 mol/l (e et f). Les températures de recuit sont 550°C (a, c et e) et 350°C (b, d et f)	96
Figure 70 : Courbes de mesure ATG (Analyse Thermogravimétrique) d'un fil en Kevlar	97
Figure 71 : Images MEB des fils Kevlar enduit par ITO (0,2 mol/l) de cinq fois de tirage	99
Figure 72 : Images MEB des fils en Kevlar enduit par ITO (0,4 mol/l) après cinq trempages	100
Figure 73 : Morphologie des cristallites d'ITO sur la surface de couche conductrice après cinq trempages.....	100
Figure 74 : Images MEB pour les échantillons après a) un trempage, b) trois trempages et c) cinq trempages de 0,4 mol/l	102

Figure 75 : a) Image de section de multifilament avec la couche d'ITO après trois trempages de 0,4 mol/l b) mesure de l'épaisseur de couche d'ITO sur un monofilament après trois trempages de 0,4 mol/l	103
Figure 76 : Défauts sur la surface de multifilament	104
Figure 77 : Deux possibilités d'estimation de la surface de section de la couche conductrice (la partie rouge est conductrice, la partie jaune est isolante) a) la surface de la couche conductrice comprend les surfaces des monofilaments b) la surface de la couche conductrice comprend uniquement la couche extérieure	104
Figure 78 : Schéma du masque réalisé pour nos OFETs	110
Figure 79 : Protocole de lithographie optique	111
Figure 80 : La photo du fil inox fixé dans une cadre métallique (10 cm X 30 cm).....	112
Figure 81 : (Haut) configuration du transistor fibreux (bas) image MEB de fil inox métallisé avec le revêtement de pentacène	113
Figure 82 : Caractéristiques de sorties d'un OFET de pentacène sur wafer dopé n, couche SiO ₂ de 200 nm avec une longueur de canal de 50 µm et une largeur de 1000 µm	114
Figure 83 : Caractéristiques de transfert d'un OFET de pentacène sur wafer dopé n avec 200 nm de couche SiO ₂ une longueur de canal de 50 µm et une largeur de canal de 1000 µm	114
Figure 84 : Image AFM de 2 µm X 2 µm de pentacène évaporé sur le wafer de silicium n dopé avec une couche de SiO ₂	115
Figure 85 : Images du MEB d'une section de fil en inox avec les revêtements de SiO ₂ et d'or ..	116
Figure 86 : Caractéristiques de sorties d'un transistor fibreux de pentacène avec 800 nm de couche SiO ₂ pour une longueur de canal de 90 µm	117
Figure 87 : Caractéristiques I _{gs} vs. V _{ds} d'un transistor fibreux pentacène avec 800 nm de couche SiO ₂ pour une longueur de canal de 90 µm.....	118
Figure 88 : Caractéristiques de transfert d'un transistor fibreux de pentacène avec 800 nm de couche SiO ₂ pour une longueur de canal de 90 µm	118
Figure 89 : Image AFM de 2 µm X 2 µm de pentacène évaporé sur fil inox avec une couche de SiO ₂ de 800 nm	120
Figure 90 : Statistique sur les valeurs de mobilité pour les OFETs de pentacène sur wafer et les transistors fibreux	121

Figure 91 : Statistique sur les valeurs de tension de seuil pour les OFETs de pentacène sur wafer et les transistors fibreux.....	121
Figure 92 : Formation de stries sur les couches de P3HT RR déposées par trempage à faible vitesse (gauche) sans THF dans le solvant (droit) avec THF dans le solvant	123
Figure 93 : Caractéristiques de sorties d'un OFET de P3HT RR sur le wafer n dopé, couche SiO ₂ de 200 nm avec une longueur de canal de 50 µm et une largeur de 1000 µm	125
Figure 94 : Caractéristiques de transfert d'un OFET de P3HT RR sur le wafer n dopé avec 200 nm de couche SiO ₂ avec une longueur de canal de 50 µm et une largeur de canal de 1000 µm	125
Figure 95 : Image AFM de 1 µm X 1µm de P3HT déposé sur wafer avec une couche de SiO ₂ de 200 nm (haut) image en hauteur (bas) image en phase	127
Figure 96 : Caractéristiques de sorties d'un transistor fibreux de P3HT RR avec 800 nm de couche SiO ₂ pour une longueur de canal de 90 µm.....	128
Figure 97 : Caractéristiques de transfert d'un transistor fibreux de P3HT RR avec 800 nm de couche SiO ₂ pour une longueur de canal de 90 µm	128
Figure 98 : Image AFM de 1 µm X 1 µm de P3HT RR déposé sur le fil en inox avec une couche de SiO ₂ de 800 nm (haut) image en hauteur (bas) image en phase.....	129
Figure 99 : Structure simplifiée montrant l'arrangement supposé des chaînes P3T RR à l'intérieur d'une fibrille [182]	130
Figure 100 : Schéma de l'organisation des fibrilles à l'interface de canal.....	131
Figure 101 : Statistique sur les valeurs de mobilité pour les OFETs de P3HT RR sur wafer et les transistors fibreux sur les 26 transistors	132
Figure 102 : Statistique sur les valeurs de tension de seuil pour les OFETs de P3HT RR sur wafer et les transistors fibreux sur les 26 transistors.....	132
Figure 103 : Schéma d'enduction en continu de polymère PEDOT:PSS sur le multifilament en Kevlar.....	137
Figure 104 : Schéma d'enduction par voie « trempage-tirage » en continue de polymère PEDOT:PSS sur le fil en coton	137
Figure 105 : (a) Deux transistors fibreux électrochimiques sont fixés sur un support plastique par les vis métalliques sous forme croisée (b) photo du croisement des fils avec un électrolyte	139
Figure 106 : Procédé d'élaboration de transistor fibreux sous la forme « ligne parallèle »	140

Figure 107 : (a) Photo d'électrolyte mise en place dans un transistor fibreux sous la forme des filaments parallèles (b) photo d'un transistor fibreux électrochimique	141
Figure 108 : Photo de section de filament en Kevlar avec un revêtement de PEDOT:PSS	142
Figure 109 : Image MEB de la section (a) et de la surface (b) de multifilament en Kevlar avec un revêtement de PEDOT:PSS	142
Figure 110 : Photo de section du fil en coton enduit par PEDOT:PSS	143
Figure 111 : Image MEB de la surface du fil en coton enduit par PEDOT:PSS	143
Figure 112 : Résistance linéique du fil en coton enduit par PEDOT:PSS	144
Figure 113 : Résistance linéique du multifilament en Kevlar enduit par PEDOT:PSS.....	144
Figure 114 : Caractéristiques de sorties d'un transistor électrochimique fibreux sous la forme « croisée » en Kevlar en fonction des différentes vitesse de balayage.....	147
Figure 115 : Caractéristiques de transfert d'un transistor électrochimique fibreux sous sa forme « croisée » en Kevlar en fonction des différentes vitesses de balayage	148
Figure 116 : Caractéristiques de sortie d'un transistor électrochimique fibreux sous la forme « ligne parallèle » en Kevlar	149
Figure 117 : Caractéristique de transfert d'un transistor électrochimique fibreux en Kevlar sous la forme « ligne parallèle ».....	150
Figure 118 : Caractéristiques de sortie et de transfert d'un transistor électrochimique fibreux sous la forme « croisée » sur le fil en coton.....	151
Figure 119 : Caractéristiques de sorties d'un transistor fibreux sous forme « croisée » sur un fil en coton avec une tension de drains de 0 à 3 V.....	152
Figure 120 : Caractéristiques de sorties d'un transistor fibreux sous forme « croisée » en coton avec une tension de drains de 0 à 1 V.....	153
Figure 121 : Circuit électrique d'un inverseur réalisé par un transistor fibreux et trois résistances	155
Figure 122 : (a) Inverseur réalisé par un transistor fibreux sous forme « croisée » en utilisant le fil en coton (b) inverseur réalisé par un transistor fibreux sous forme « ligne parallèle » en utilisant le fil en Kevlar	155

Figure 123 : Courbe de sortie d'un inverseur circuit réalisé par un transistor fibreux sous forme « croisée » sur le fil en coton à l'excitation d'un pulse dont la largeur est de 200 s	156
Figure 124 : Courbe de sortie d'un inverseur circuit réalisé par un transistor fibreux sous forme « croisée » sur le fil en coton à l'excitation d'un pulse dont la largeur est de 100 s	157
Figure 125 : Courbe de sortie d'un inverseur circuit réalisé par un transistor fibreux sous forme « croisée » sur le fil en coton à l'excitation d'un pulse dont la largeur est de 500 s pendant 17 h	158
Figure 126 : Circuit électrique d'un « NOR» circuit réalisé par deux transistors fibreux et trois résistances	159
Figure 127 : (a) circuit « NOR» réalisé par deux transistors fibreux sous forme « croisée » en utilisant le fil en coton (b) sous forme « ligne parallèle » en utilisant le fil en coton	159
Figure 128 : Courbe de sortie d'un circuit « NOR» réalisé par deux transistors fibreux sous forme « croisée » sur le fil en coton à l'excitation de deux pulses	160
Figure 129 : Circuit électrique d'un amplificateur réalisé par un transistor fibreux et un fil conducteur et sa caractéristique électrique	161

Table des tableaux

Tableau 1 : Propriétés de produit commercial CLEVIOS™ F CPP 105 D [147]	60
Tableau 2: Plan d'expérience des manipulations	92
Tableau 3 : Résistances en carré de dix couches ITO sur les lames de silice	94
Tableau 4 : Taille moyenne des cristallites proches de la surface	96
Tableau 5 : Résistivités des multifilaments avec le revêtement d'ITO de cinq trempages	105
Tableau 6 : Propriétés mécaniques des multifilaments : avec et sans recuit	106
Tableau 7 : Contenu de la solution Clevios™ F CPP 105 D	136
Tableau 8 : Contenant de l'électrolyte	138
Tableau 9 : Protocole de mesure pour le transistor électrochimique fibreux sous la forme « croisée » sur le fil en Kevlar	146
Tableau 10 : Valeurs d'entrées et de sorties de deux circuits numériques	154

Introduction

Le domaine de recherche concernant les textiles intelligents et multifonctionnels est en fort développement depuis plusieurs années [1-3]. Les secteurs d'application de ces nouvelles structures textiles sont : le génie civil, l'électronique et microélectronique, l'architecture, le transport terrestre et aéronautique, le domaine médical et paramédical, les sports etc. De plus, avec l'apparition de matériaux polymères conducteurs et semi-conducteurs, les nouveaux développements de composants électroniques flexibles compatibles avec les structures textiles montrent tout le potentiel des textiles intelligents. Ainsi, ces nouveaux matériaux organiques conducteurs, semi-conducteurs, électrochimiques et électrochromiques, permettent la conception de capteurs et actionneurs flexibles, d'écran et afficheurs textiles, de circuits électroniques souples et également de divers dispositifs dont les fonctions restent à être imaginées et définies. Cette nouvelle électronique « textile » n'est pas encore entièrement mature à l'échelle industrielle. Les raisons en sont multiples : fiabilité souvent insuffisante et coûts de ces dispositifs sont trop souvent prohibitifs. Au niveau des laboratoires scientifiques il

existe plusieurs prototypes [4-5] de diodes et de transistors organiques. Certains produits commerciaux sont développés utilisant les derniers résultats de recherche dans ce domaine [6]. Souvent les aspects textiles sont négligés, car les dispositifs électroniques dont nous avons parlés sont réalisés par les chercheurs éloignés des thématiques purement textiles et sans connaissances approfondies concernant les méthodes et processus de fabrication des structures à base de fibres et fils tels que le tissage, le tricotage ou le tressage. Leur utilisation est liée à l'intégration des dispositifs semi-conducteurs organiques dans des structures telles que les vêtements, les géotextiles, les composites ou bien les non tissés. Il est essentiel donc de réaliser des composants électroniques textiles fiables et à bas coût, mais compatibles avec les textiles traditionnels et capables de supporter les contraintes mécaniques propres aux processus de fabrication du secteur.

C'est dans ce contexte que s'inscrit le travail de recherche présenté dans cette thèse de doctorat. Nous avons réalisé le fil conducteur et des transistors fibreux permettant la réalisation de systèmes intelligents textiles et nous avons conçus des circuits électroniques réellement intégrés dans un tissu textile.

Le premier chapitre sera consacré aux rappels de base sur les fils conducteurs et les transistors organiques, notamment les transistors fibreux. Les notions de porteurs de charge et les modèles de transport associés seront exposés. Les modes de fonctionnement et les paramètres caractérisant les transistors sont également étudiés. Finalement, un état de l'art sur le développement de transistors fibreux au niveau mondial est présenté.

Le deuxième chapitre abordera l'étude des matériaux utilisés dans cette thèse permettant la mise au point du fil conducteur et des transistors fibreux. Concernant les matériaux inorganiques, l'oxyde d'indium dopé par l'étain est étudié. Les matériaux organiques semi-conducteurs étudiés sont : pentacène, poly(3-hexylthiophène) (P3HT) ainsi que poly(3,4-ethylènedioxythiophène) dopé par poly(styrène sulfonée) (PEDOT:PSS). Dans ce chapitre, nous présenterons aussi la méthode dite « sol-gel » utilisée lors de la réalisation de nos structures fibreuses conductrices et semi-conductrices.

Le troisième chapitre sera dédié à la présentation des outils et dispositifs développés dans le cadre de cette thèse de doctorat et utilisé pour l'élaboration de nos fils conducteur et de nos

transistors fibreux. Les outils de caractérisation morphologiques et électro mécaniques seront également introduits dans cette section.

Dans le quatrième chapitre, nous décrivons les résultats obtenus après avoir effectué les tests de nos fils conducteurs. Dans un premier temps les solutions d'enduction sont analysées après le dépôt sur une plaque de verre, ensuite cette même solution est utilisée pour enduire un fil textile (para-aramide dont le nom commercial est Kevlar) et les résultats morphologiques, mécaniques et électriques sont donnés.

Le cinquième chapitre sera consacré à la présentation, la réalisation et la caractérisation des transistors fibreux à effet de champ. Nous présenterons successivement les transistors à effet de champ à la base d'oligomère et à la base de polymère. Pour chaque type de transistor, les OFETs (Organic Field Effect Transistor) sont élaborés sur wafer et sur fil. Nous étudions ensuite leurs propriétés morphologiques et électriques. Les différences obtenues entre les transistors sur wafer et sur le fil sont interprétées en termes de morphologie et de procédure d'élaboration.

Dans le sixième chapitre, nous présenterons la réalisation et les caractéristiques des transistors électrochimiques développés dans le cadre de ce travail de recherche. Deux types de transistors fibreux électrochimiques y sont présentés. Les résultats obtenus sont analysés et comparés pour des transistors fibreux élaborés sur multifilament en para-aramide (Kevlar) et sur fil en coton. Les circuits électroniques textiles (numérique et analogique) sont réalisés en utilisant nos transistors fibreux. Leurs performances, notamment la vitesse de commutation, le rapport On/Off ainsi que le rapport d'amplification seront finalement exposées et commentées.

Les perspectives de recherche futures seront données à la fin de ce rapport.

Chapitre I

Fils Conducteurs et Transistors Fibreux – notions de base

Ce chapitre est consacré à la présentation de l'état de l'art concernant les fibres et fils conducteurs et semi-conducteurs. Les transistors fibreux sont particulièrement étudiés.

1. Etat de l'art - fibres et fils conducteurs

Dans le domaine des fibres conductrices utilisées pour créer des fils textiles, plusieurs approches ont été développées. Ainsi, dans les sections suivantes nous présentons les fibres à base de métaux, de polymères conducteurs et finalement des fibres « composites » constituées d'une matrice non conductrice chargée par des particules conductrices.

1.1. Fibres conductrices métalliques

La méthode la plus simple pour réaliser une fibre conductrice textile est l'utilisation de matière métallique sous la forme de fils suffisamment fins. La fibre métallique peut être utilisée directement dans des structures textiles comme fil conducteur. Les matériaux métalliques utilisés le plus souvent sont le fer, l'or, l'argent, le cuivre et l'acier inoxydable. La deuxième possibilité concerne l'assemblage de filaments métalliques avec les filaments ou fils textiles, par torsion. La troisième voie consiste à utiliser des fibres métalliques discontinues ou à mélanger des fibres métalliques et des fibres textiles discontinues pour réaliser des fils conducteurs [7-8] (Figure 1). Le défaut principal des méthodes citées est essentiellement le manque de flexibilité et d'élasticité du fil conducteur à cause des propriétés physiques et mécaniques de métaux.

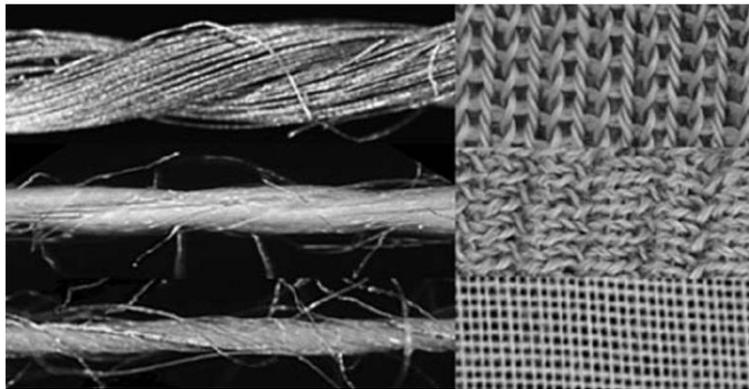


Figure 1 : Le fil composé de multifilaments avec torsion en 100% inox (en haut), le fil composé de 20% inox et 80% fibre courte en polyester (au milieu) et le fil composé d'un noyau en polyester entouré de fibres en cuivre argenté (en bas)

Pour améliorer les propriétés mécaniques de ces fils, Schwarz A. et al. ont créé les fils en para-aramide revêtus par les métaux (cuivre et or) en utilisant la méthode d'enduction « electroless » [9-10]. Les propriétés mécaniques de ces fils conducteurs sont légèrement modifiées par rapport à celles du fil en para-aramide sans revêtement conducteur. Avec un revêtement or de 200 nm, un fil de 1100 dtex, comprenant 1000 fibres de para-amide, a une résistance moyenne de $0,103 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$. Ces fils restent encore conducteurs après un cycle de 25 lavages.

1.2. Fibres conductrices à base de polymère conducteur

Une autre approche consiste à utiliser les polymères conducteurs électroniques intrinsèques (PCEI) pour réaliser les fils conducteurs. Depuis que H. Shirakawa et al.[11] ont trouvé que le polyacétylène peut atteindre une conductivité électrique extrêmement élevée, les polymères

conducteurs électroniques intrinsèques sont aussi appelés métaux synthétiques. Ce domaine a suscité l'intérêt de milliers de scientifiques. H. Shirakawa, A.G. MacDiarmid et A.J. Heeger ont obtenu le prix Nobel de Chimie pour leurs contributions à cette découverte en 2000. Depuis, une grande partie des efforts de recherche comprenant des industriels, des universitaires et des chercheurs ont été dirigés vers l'élaboration de matériaux stables à l'état conducteur, facilement exploitables, relativement simples à produire à faible coût. Les polymères conducteurs intrinsèques sont des polymères dont la chaîne principale est exclusivement formée d'une alternance de liaisons simples (σ) et doubles (π) [12]. Cette alternance σ/π forme une molécule conjuguée qui autorise donc la délocalisation d'électrons sur l'ensemble de la structure.

Dans les polymères conventionnels, appelés aussi polymères saturés (par exemple le polyéthylène $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$), chaque atome de carbone de la chaîne est lié par une liaison simple (σ) à quatre atomes voisins. Tous les électrons des orbitales atomiques externes sont impliqués dans des liaisons covalentes. Il n'y a donc pas de charges libres susceptibles de se déplacer le long de la chaîne. Les polymères saturés sont alors des isolants. Par contre, dans les polymères conducteurs électroniques intrinsèques, le squelette des polymères est constitué alternativement de chaînes contenant des liaisons C-C simples et doubles C=C. Les liaisons simples sont définies comme liaisons σ et les liaisons doubles comme liaisons π . Le système de liaisons simples-doubles est étendu à toute la chaîne et est responsable de la rigidité des polymères. Dans la Figure 2, quelques exemples de polymères conjugués sont présentés.

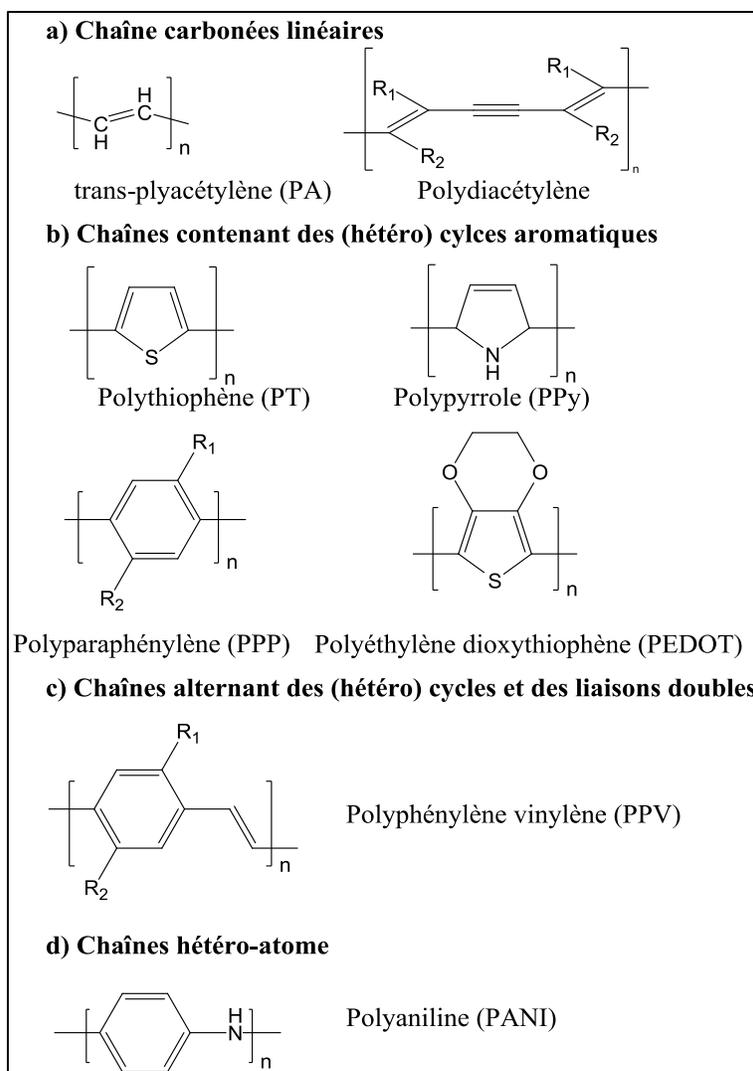


Figure 2 : Structures générales de quelques Polymères Conducteurs Electroniques Intrinsèques [13]

Généralement, les polymères conducteurs électroniques intrinsèques non-modifiés ont des propriétés mécaniques inappropriées pour des structures textiles. Ils sont insolubles, infusibles, et donc inadaptés aux textiles. Il y a eu quelques progrès dans le traitement mécanique par le mélange des PCEIs avec des polymères conventionnels [3]. Il a parfois été reconnu que les propriétés électriques des PCEIs peuvent être développées en les intégrant dans des structures d'accueil qui offrent les propriétés mécaniques et physiques nécessaires pour une application textile. D'un point de vue méthodologique, il existe deux approches permettant de réaliser cette intégration : « filage par la voie fondue » et « enduction ».

Le « filage par la voie fondue » consiste à extruder le monofilament ou le multifilament à partir des différents polymères conducteurs électroniques intrinsèques fondus. Des fibres de PANI,

développées par Bowman et Mattes, en utilisant cette approche, sont produites industriellement sous le nom de « Panion™ » [14-15] (Figure 3). Les propriétés mécaniques de ces fibres sont pratiquement comparables à celles des fibres de polyamide 6. Le fabricant annonce une conductivité électrique comprise entre $0,01$ et $0,33 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$.

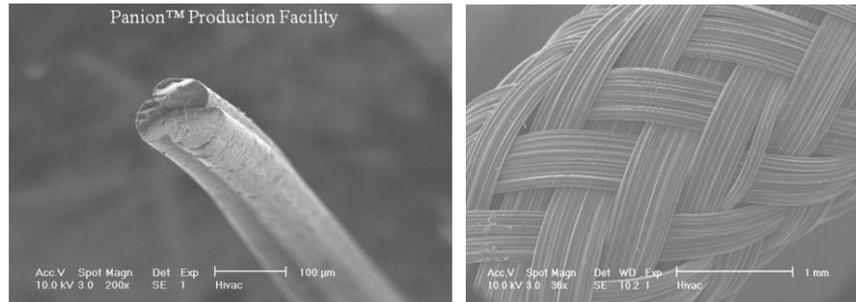


Figure 3 : (a) Panion™ multifilament (b) 3-D Panion™ tube tressée [15]

L'« enduction » consiste à mettre un revêtement conducteur autour du monofilament ou du multifilament par la voie « sol-gel » [16-18] ou par la voie « vapeur-phase polymérisation » [19-20]. Les polymères conducteurs peuvent être filés directement par la voie fondue afin d'obtenir des géométries fibreuses ou filamentaires. Toutefois, ces structures textiles conductrices de base sont trop fragiles pour être utilisées dans le cadre de processus de tissage ou de tricotage. Ainsi, il est préférable d'utiliser une surface textile en tant que support, et de l'enduire directement avec une solution de polymère conducteur ou par la méthode vapeur-phase continue dans le but de créer des fils conducteurs utilisables dans les processus textiles à partir des fibres non-conductrices. En se basant sur cette approche, différentes équipes de recherche au niveau mondial ainsi que des groupes industriels ont travaillé pour développer des fils conducteurs ayant des caractéristiques mécaniques textiles satisfaisantes. Kim et al. [21] ont réussi à enduire le fil polyester avec de la polyaniline par la voie « sol-gel » en conservant ses propriétés mécaniques initiales. Kaynak et al. [22] ont mis en place une couche continue de polypyrrole autour des fibres naturelles (coton ou laine) et autour de fils Nylon par la voie « vapeur-phase continue » en obtenant une résistance superficielle faible (Figure 4). La résistance spécifique optimale atteint $1,69 \Omega \cdot \text{g/cm}^2$ pour le fil en laine et $1,53 \Omega \cdot \text{g/cm}^2$ pour le fil en coton.

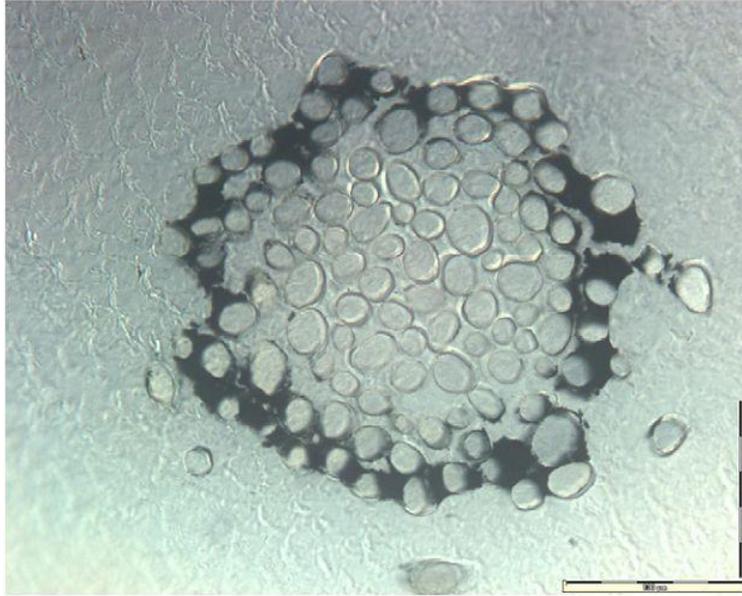


Figure 4 : Section de fil de laine avec le revêtement polypyrrole en utilisant la méthode vapeur-phase continue [22]

1.3. Composite polymère conducteur (CPC)

Les composites polymères conducteurs (CPC) sont déjà utilisés dans diverses applications et notamment dans le domaine du textile et des vêtements intelligents. Par définition les composites sont des matériaux résultant de l'assemblage d'un minimum de deux composés de natures différentes non miscibles, mais ayant de bonnes propriétés d'adhésion. Les composites se distinguent par la nature de leurs constituants et par la géométrie et l'arrangement de la phase dispersée au sein de la matrice. Il est possible de les classer, suivant leur structure, en trois grandes familles : les composites à renforts particuliers, à renforts fibreux et les stratifiés. Les composites polymères conducteurs sont des matériaux composés d'une matrice polymère et de charges conductrices.

Le choix du couple matrice/charge est réalisé en fonction des propriétés électriques et mécaniques souhaitées. Le procédé de mise en œuvre dépend essentiellement de la matrice polymère choisie.

1.3.1. La matrice

Les matrices polymères peuvent être divisées en trois catégories : thermodurcissables, thermoplastiques et élastomères. La matrice thermodurcissable est composée de polymères infusibles et insolubles après polymérisation sous l'action d'énergie (la chaleur par exemple).

Après la polymérisation, les molécules constituant le polymère se lient les unes aux autres pour rendre le polymère plus rigide [23]. La matrice thermoplastique est composée de polymères qui ramollissent de façon répétée lorsqu'ils sont chauffés au-dessus d'une certaine température [24]. La matrice élastomère contient des polymères présentant des propriétés « élastiques » réversibles après réticulation [25].

1.3.2. Les charges

Les charges les plus couramment employées peuvent être classées en trois familles : les charges métalliques, les charges carbonées et les PCEIs. Les charges métalliques sont généralement en argent, en or, en cuivre, en aluminium ou en inox. Elles ont l'avantage d'être très conductrices mais l'inconvénient d'être coûteuses [26]. Les charges carbonées sont essentiellement à base de noir de carbone, de graphites et de nanotubes. Leur conductivité est inférieure à celle de métaux, mais leur prix en est généralement inférieur [27]. Le dernier type de charges concerne les PCEIs qui offrent une bonne compatibilité au niveau interface superficielle avec la matrice [21, 28].

2. Etat de l'art - fibres semi-conductrices-transistors textiles

Dans cette partie, nous présentons dans un premier temps les généralités sur les semi-conducteurs organiques en évoquant la définition de la notion de polymères conjugués et leur structure. Ensuite, nous exposons la notion de porteurs de charges en présentant l'origine de ces porteurs et leur nature. De plus, nous présentons différents modèles de transport de charges dans les semi-conducteurs organiques. Deux types de transistors organiques, transistor à effet de champ et transistor électrochimique, sont étudiés avant la description de l'historique du développement des transistors textiles.

2.1. Généralité sur les semi-conducteurs organiques [29-30]

Lorsqu'on parle des semi-conducteurs organiques, deux types de composants sont abordés, les premiers à base de polymères et les seconds à base de petites molécules. La différence entre les deux provient essentiellement de la taille de la molécule utilisée. Un polymère est une molécule dont la structure et les motifs se répètent régulièrement sur une grande longueur de chaîne. La Figure 5 montre deux exemples de polymères semi-conducteurs utilisés dans la recherche

scientifique. La taille des petites molécules est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Elles peuvent se déposer à partir de précurseurs solubles et par évaporation sous vide [31-33]. La Figure 6 montre quelques exemples de petites molécules conjuguées couramment utilisées.

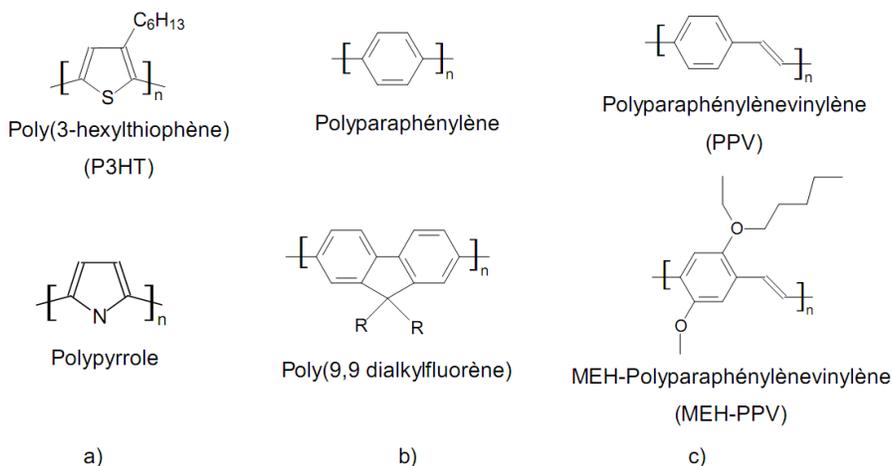


Figure 5 : Exemples des polymères conjugués utilisés en électronique et optoélectronique organique a) systèmes hétérocycliques, b) systèmes aromatiques et c) systèmes mixtes

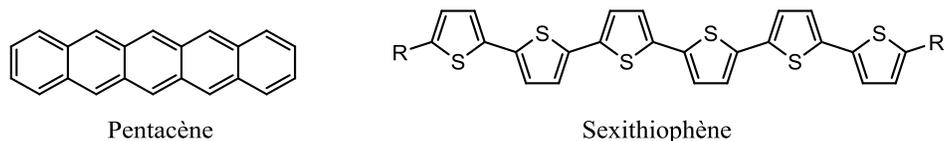


Figure 6 : Exemples des petites molécules

2.1.1. Définition de la notion de polymères conjugués

La notion de conjugaison dans les semi-conducteurs organiques est associée à l'existence de liaisons multiples. Pour comprendre cette notion, il est intéressant de raisonner à partir de l'exemple de l'atome de carbone et de la liaison carbone-carbone. Sa dernière couche électronique comporte 4 électrons non appariés susceptibles de former des liaisons chimiques avec d'autres atomes. La forme des orbitales électroniques qui correspond au volume tridimensionnel où la probabilité de trouver l'électron est la plus grande, va dépendre du type de liaisons formée. Ainsi, quand un atome de carbone forme des liaisons chimiques avec 4 autres atomes, il est dans un état d'hybridation sp^3 . Les extrémités des 4 liaisons forment un tétraèdre centré sur l'atome de carbone (Figure 7a). Le diamant est un exemple de structure tridimensionnelle basée sur l'hybridation sp^3 des atomes de carbone. Ces liaisons fortes dites

covalentes sont composées d'électrons fortement localisés autour des noyaux. Elles sont appelées liaisons simples ou encore liaisons σ .

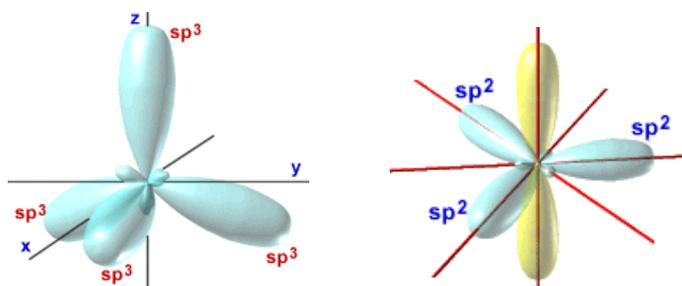


Figure 7 : Représentations a) du carbone hybridé sp^3 , b) du carbone hybridé sp^2

Quand l'atome de carbone forme des liaisons chimiques avec 3 autres atomes, il est dans un état d'hybridation sp^2 . Les 3 orbitales sont coplanaires et séparées par un angle de 120° (Figure 7b). Le 4^{ème} électron ne participant pas aux 3 liaisons précédentes, se trouve alors dans une orbitale p_z qui est perpendiculaire au plan des liaisons sp^2 . Ainsi, lors que deux atomes de carbone hybridés sp^2 sont liés par une liaison σ , les orbitales p_z des électrons non liés ont la possibilité de se recouvrir et former ce que l'on appelle une liaison π (Figure 8). Une liaison carbone-carbone constituée d'une liaison σ et d'une liaison π est appelée double liaison. Compte tenu de la nature du recouvrement des orbitales, les liaisons σ sont plus fortes que les liaisons π . Le graphite qui se structure sous forme de plans, est un exemple d'organisation de l'atome de carbone basée sur l'hybridation sp^2 . Pour un matériau organique, le caractère conducteur ou semi-conducteur est donc lié de manière intrinsèque à la présence d'un système conjugué alternant la présence de liaisons simples et doubles entre atomes de carbone.

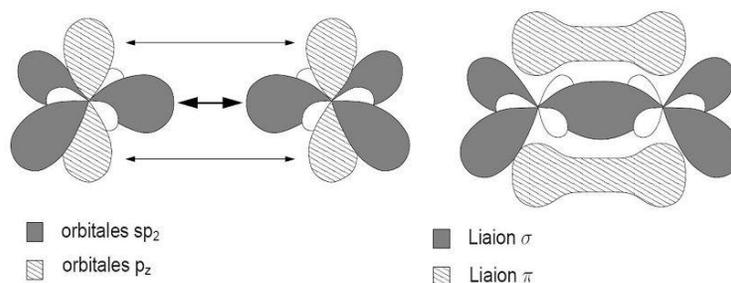


Figure 8 : Origine de la double liaison du carbone et hybridation des orbitales moléculaires en trois orbitales dégénérées sp^2

2.1.2. La structure des semi-conducteurs organiques

La problématique du transport de charges dans les matériaux organiques n'est pas triviale. Une définition possible du terme semi-conducteur est :

« Un semi-conducteur est un matériau possédant un comportement isolant à basse température, mais qui possède une certaine conductivité à température ambiante. La distinction entre un semi-conducteur et un isolant n'est pas bien définie, mais de manière un peu simpliste, on peut considérer qu'un semi-conducteur est un isolant possédant un gap assez petit pour que la bande de conduction soit peuplée à température ambiante ».

Pour décrire la structure de ces matériaux, on peut effectuer une analogie avec les semi-conducteurs standards (inorganiques). En effet, la différence entre ces deux types de semi-conducteurs provient du fait que pour les semi-conducteurs minéraux comme le Si ou Ge, les atomes de sa maille cristalline sont fortement liés entre eux et donc très ordonnés sur de grandes échelles. En l'absence de désordre, les électrons peuvent être délocalisés dans tout le volume. On peut définir des niveaux énergétiques qui sont le résultat de la nature quantique des orbitales électroniques qui se regroupent pour former des bandes. On parle ainsi de bande de valence et de bande de conduction, les deux bandes étant séparées énergétiquement par un gap. Au contraire, pour les semi-conducteurs organiques, les molécules qui les composent sont maintenues entre elles par des interactions intra chaînes de type Van der Waals, beaucoup plus faibles, ce qui réduit la délocalisation des porteurs.

Pour illustrer la notion dans le cas des semi-conducteurs organiques, il est intéressant de suivre l'évolution des orbitales de l'atome à la molécule. Les électrons dans les atomes occupent des orbitales atomiques dont les énergies sont quantifiées, et leur comportement est bien décrit par la mécanique quantique. Lorsque deux atomes mettent leurs électrons en commun pour former une molécule, les orbitales atomiques se combinent pour former des orbitales moléculaires. Elles obéissent à la mécanique quantique, c'est-à-dire que les niveaux d'énergie des électrons sont bien définis. La physique quantique prévoit que les deux orbitales moléculaires créées correspondent à deux niveaux énergétiques : un niveau de faible énergie dit orbitale liante, dans laquelle vont se trouver les deux électrons lorsque le système est dans son état fondamental, et un niveau de plus haute énergie, dit orbitale anti-liante qui est vide dans l'état fondamental. Ce schéma est vrai, à la fois pour les liaisons σ et les liaisons π , mais il nous intéressera plus dans le

cas des liaisons π car ce sont uniquement elles qui vont jouer un rôle dans le transport de charges dans les polymères conjugués.

Ainsi, le cas le plus simple est illustré (Figure 9) par la molécule d'éthylène avec ses orbitales liantes (π) et anti-liantes (π^*). Si on passe maintenant à la molécule de butadiène qui comporte deux doubles liaisons séparées par une simple liaison, du fait du recouvrement électronique entre les deux doubles liaisons, les énergies des orbitales liantes et anti-liantes du système formé par les deux liaisons π , vont être légèrement décalées par rapport aux énergies des orbitales de la molécule à une seule liaison π . On peut continuer le raisonnement en augmentant le nombre d'enchaînements simple liaison-double liaison, et à chaque fois les énergies des orbitales vont être légèrement décalées les unes par rapport aux autres, jusqu'au cas des polymères conjugués où le nombre d'enchaînement de ce type de liaison sera tellement grand que l'on ne parlera plus d'orbitales discrètes, mais de bandes d'énergie.

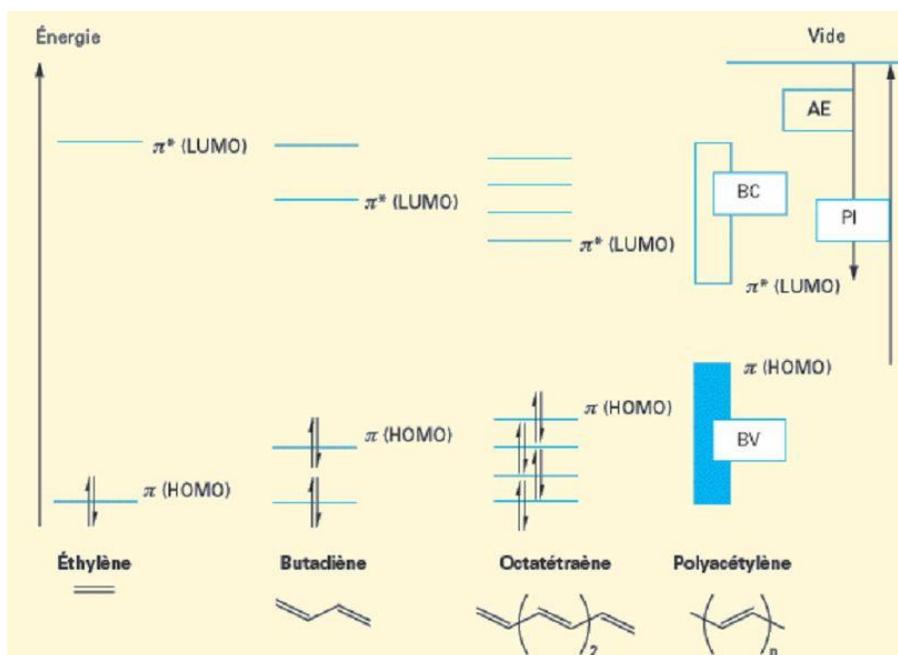


Figure 9 : Construction des bandes énergétiques π et π^*

Le sommet de la bande d'énergie correspondant aux orbitales liantes π est généralement appelée HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital). L'ensemble de la bande est analogue de la bande de valence dans les matériaux semi-conducteurs inorganiques. En négligeant l'agitation thermique et l'absorption de photons, tous les électrons de valence sont regroupés dans cette bande lorsque le système est dans son état fondamental. Le bas de la bande d'énergie

correspondant aux orbitales anti-liantes π^* est appelée LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), et est l'analogie du bas de la bande de conduction des semi-conducteurs inorganiques. A l'état fondamental, cette bande est vide d'électrons. Pour amener un électron de la HOMO vers la LUMO, il faut franchir le gap du semi-conducteur organique, c'est-à-dire donner une énergie supérieure à la différence énergétique de ces deux niveaux. La valeur de ce gap est différente pour un semi-conducteur, pour un conducteur ou pour un isolant. Spécifiquement, pour ce type de matériau, la valeur du gap est d'environ 10 eV entre les orbitales σ et 2 eV entre les orbitales π (Figure 10).

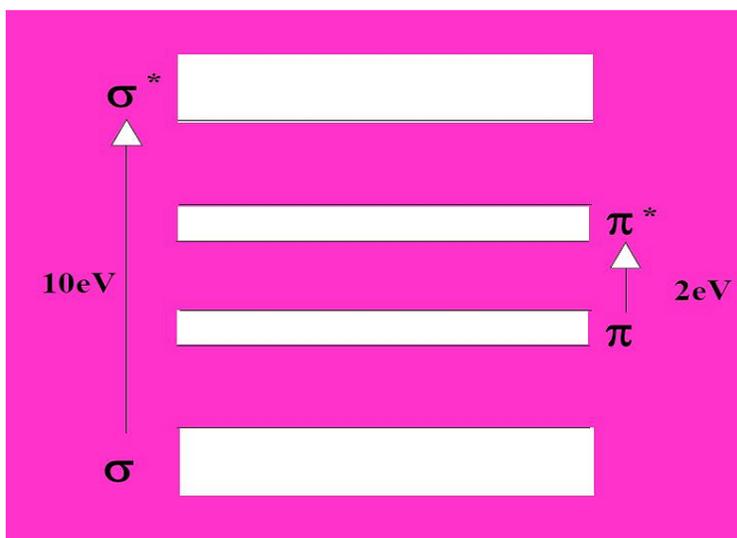


Figure 10 : Représentation des niveaux d'énergie σ et π

2.2. Notion de porteurs de charges [29-30]

Les semi-conducteurs organiques peuvent être considérés comme des isolants à faible gap. En pratique, ils comportent un certain nombre de défauts (défauts d'enchaînements, résidus de dopants) qui leur donnent le statut de semi-conducteurs extrinsèques, le plus généralement de type p. On parlera de semi-conducteur de type n, lorsque le transport de charge se fera avec les électrons et de type p lorsque les charges mobiles seront des trous (charges positives). Les trous correspondent à une absence d'électrons et se déplacent dans la direction inverse aux électrons dans un champ électrique donné.

2.2.1. Origine des porteurs de charge

Les charges qui transiteront au sein du matériau organique peuvent avoir plusieurs origines et peuvent être générées par différents processus.

2.2.1.a. Dopage chimique

Le dopage d'un semi-conducteur organique est un processus totalement différent de celui d'un semi-conducteur inorganique. En effet, les impuretés dopantes ne sont plus insérées par substitution dans le réseau cristallin comme pour un semi-conducteur classique, mais sont introduites à proximité des chaînes de polymères. Il consiste à doper le matériau organique en ajoutant des espèces donneuses (dopage de type n) ou accepteuses (dopage de type p).

Ces additifs vont respectivement réduire ou oxyder la chaîne oligomère ou polymère et faire apparaître des charges mobiles, entraînant une forte augmentation de la conductivité avec la concentration de dopant. La particularité du dopage chimique est la présence du contre-ion qui va devoir s'insérer dans la matrice polymère et qui va assurer la neutralité électronique globale du système [34]. Le contre-ion devra être stable et ne devra pas migrer dans la matrice organique avec le temps [35]. En conséquence, les impuretés dopantes ne sont pas liées directement à la chaîne et ce type de dopage offre la possibilité d'être réversible dans la majorité des cas.

2.2.1.b. Dopage électrochimique

Dans la majorité des cas, le dopage correspond à une réaction de type réduction-oxydation. On peut également réaliser cette réaction par voie électrochimique. Il est pratique de faire le dopage en utilisant les systèmes à trois électrodes (travail, référence et contre électrode). Une couche mince de polymère neutre est déposée sur l'électrode de travail. L'oxydation anodique (dopage p) ou la réduction cathodique (dopage n) se fait dans une solution d'électrolyte. Le dopant est le contre-ion et provient de l'électrolyte. Il assure l'électro-neutralité du système et s'insère dans la matrice organique. La nature du dopage et le taux de dopage, et de dé-dopage, peuvent être finement ajustés par le contrôle du potentiel ou de l'intensité [36].

2.2.1.c. Photo-génération

Les porteurs de charges peuvent être générés lors de l'absorption d'un photon de longueur d'onde appropriée. Ce principe est utilisé dans le cas des cellules solaires photovoltaïques [37]. L'absorption d'un photon de longueur d'onde équivalente à l'énergie du gap, crée une paire liée électron-trou appelée exciton. Un électron passe de la HOMO à la LUMO, laissant derrière lui un trou dans la HOMO. Sous l'effet d'un champ électrique, la paire électron-trou est séparée, générant ainsi une charge négative et une charge positive au sein du semi-conducteur organique.

2.2.1.d. Injection

Dans la configuration d'une jonction métal-polymère semi-conducteur, les charges peuvent être injectées directement à partir du métal sous l'application d'une tension. L'enjeu principal réside donc dans le choix des métaux pour former un contact le moins résistif possible avec le semi-conducteur organique en adaptant le dernier niveau occupé par les porteurs de charges (Niveau de Fermi E_F) à la HOMO pour l'injection de trous et la LUMO pour l'injection d'électrons [38].

2.2.2. Nature des porteurs de charge

L'ajout d'une charge sur la chaîne organique conjuguée induit une forte interaction entre la charge et la conformation de la chaîne macromoléculaire. Parmi la « zoologie » de quasi particules existantes formées, on trouve le soliton, le polaron et le bipolaron.

2.2.2.a. Soliton

Le soliton est un cas particulier que l'on observe dans les systèmes conjugués dégénérés [39]. Dans ces systèmes, la permutation des doubles et simples liaisons donne des structures d'énergie identique. L'exemple typique est le cas du *trans*-polyacétylène. La charge joue le rôle de paroi de séparation entre les deux formes de résonance du polyacétylène (Figure 11).

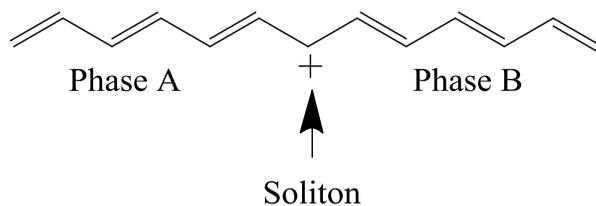


Figure 11 : Soliton dans le polyacétylène

2.2.2.b. Polaron et bipolaron [40]

Quant aux systèmes conjugués non dégénérés, c'est-à-dire quand la permutation des doubles et simples liaisons ne conduit pas à des formes résonantes d'énergies identiques, la « quasi-particule » formée par le dopage ou une injection par un champ électrique, est appelée polaron. Il est localisé sur un nombre fini de cycles. Le polaron est à la fois un porteur de charge (valeur $\pm e$) et un porteur de spin (valeur $\frac{1}{2}$) (Figure 12). Le déplacement des polarons le long du squelette de la macromolécule ou de chaîne à chaîne contribue au transport électronique dans le matériau.

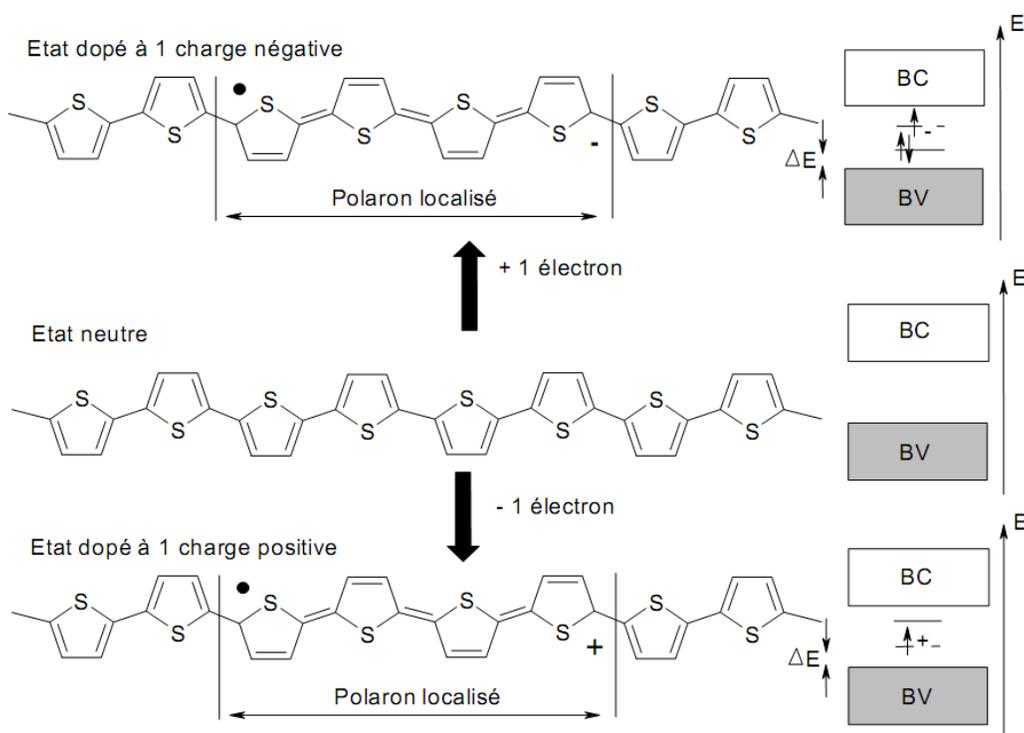


Figure 12 : Mécanisme d'apparition d'un polaron dans le polythiophène

Supposons que l'on ait créé un polaron et que l'on vienne enlever (ou ajouter) un deuxième électron. Deux scénarios sont envisageables :

A : on crée un deuxième polaron de même signe, à côté du premier (Figure 13).

B : on enlève (ou ajoute) un électron supplémentaire au polaron existant. Une nouvelle quasi-particule est créée, le bipolaron, dans lequel deux charges sont accommodées dans la même déformation locale de la chaîne (Figure 14). Le bipolaron porte une charge (valeur $\pm 2e$) mais possède un spin nul ($S=0$).

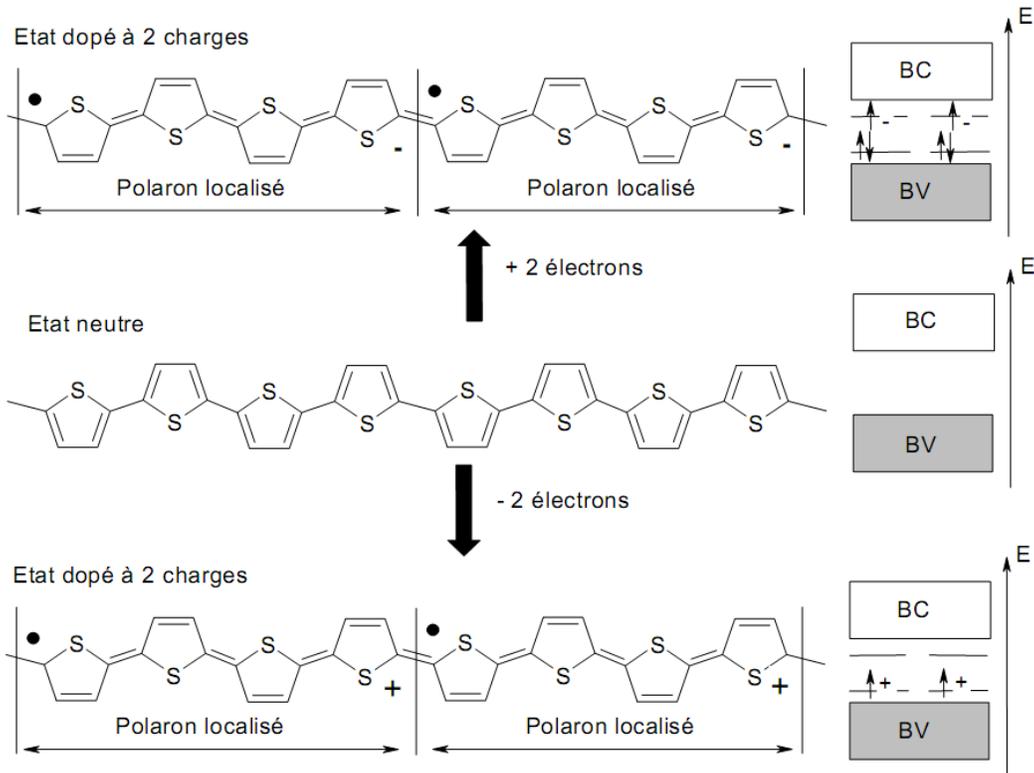


Figure 13 : Mécanisme de dopage avec 2 polarons sur la chaîne de polythiophène

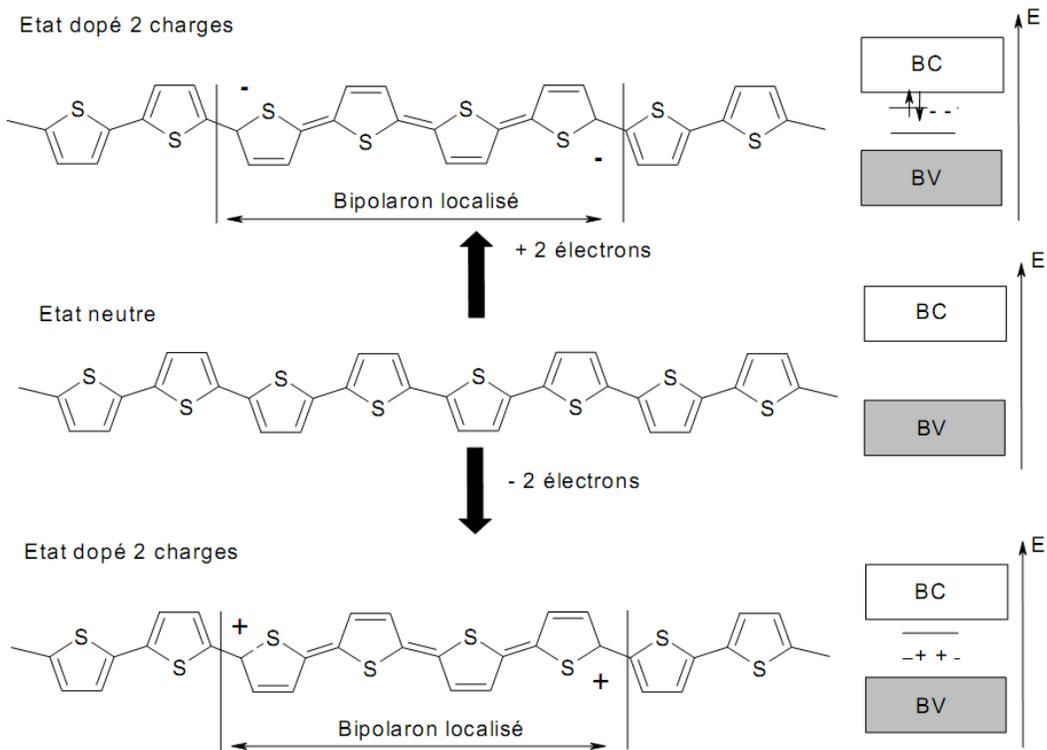


Figure 14 : Mécanisme de dopage avec 1 bipolaron sur la chaîne de polythiophène

2.3. Modèles de transport de charges dans les semi-conducteurs

organiques [29-30]

Il existe un certain nombre de modèle expliquant le transport de charges dans les semi-conducteurs organiques. Cependant aucun de ces modèles ne peut décrire totalement les phénomènes de transport de charges et leurs mécanismes en même temps. Quatre modèles sont largement utilisés : le transport par bandes, le transport par saut à distance variable (Variable Range Hopping, V.R.H.), le transport polaronique et le transport limité par piégeage-dépiégeage multiple (M.T.R.).

2.3.1. Transport par bande

Ce modèle provient du système de transport de modèle de semi-conducteur inorganique. Dans ce modèle, les bandes sont créées à partir d'états délocalisés dans lesquels les électrons et les trous peuvent se déplacer librement. Ainsi, le transport de charges est limité par la diffusion des porteurs. Dans le cas d'oligomère, un cristal parfait par exemple, le transport est limité par la diffusion provenant de la vibration du réseau cristallin. Pour cette raison, la dépendance en température de la mobilité dans ce type de cristal suit une loi de puissance de $\mu \propto T^{-n}$. Elle prévoit une augmentation de la mobilité des porteurs lorsque la température diminue. Ce modèle peut être utilisé pour expliquer les mesures à très basse température sur les monocristaux ou les cristaux moléculaires [41-43]. Dans ces molécules, la localisation de porteurs de charge est dictée par la déformation du réseau qui crée une variation de l'énergie de polarisation. Ainsi, le porteur peut également polariser électroniquement le réseau de molécules conjuguées.

2.3.2. Transport polaronique

A la différence du transport par bande, le modèle de transport polaronique prend en compte la forte interaction charge-déformation du réseau. Cette interaction apparait dans le cas des polymères conjugués, ainsi la charge doit emporter avec elle la distorsion ou la polarisation de son environnement pour se déplacer. Ce modèle a été développé par Emin et Holstein [44-45]. Typiquement, le saut d'un site polaronique à un autre doit correspondre à un échange de plusieurs phonons. R.A. Marcus a décrit ce type de processus dans le cas de réaction chimique et biologique mettant en jeu des échanges d'électrons comme un moyen de décrire le transport polaronique [46]. Néanmoins, en pratique, il s'avère que les effets du désordre tendent à faire

varier l'énergie du polaron en fonction de la nature du site dans le matériau polymère et ne permettent pas au modèle de Marcus de rendre compte des effets polaroniques [47].

2.3.3. Transport par saut (hopping)

Le principe général de ce modèle est basé sur le fait qu'une charge localisée doit sauter d'un site à un autre (intra ou inter chaîne) pour se déplacer. Ce processus de saut nécessite l'absorption ou l'émission d'un ou de plusieurs phonons pour compenser cette différence d'énergie car les sites ne sont pas forcément à énergies identiques. Le saut du porteur de charge d'un site localisé à un autre se réalise en trois étapes. L'agitation thermique fait osciller la charge autour de sa position d'équilibre et amène le site de départ au même niveau énergétique que le site final. Quand ces deux niveaux coïncident, le porteur peut passer au site final par effet tunnel et les deux sites peuvent retrouver leurs positions d'équilibre [48].

Dans ce modèle, la probabilité de saut, $v_{i \rightarrow j}$, d'un site occupé i vers un site voisin inoccupé j , séparés en énergie par $E_j - E_i$ et par une distance R_{ij} [Å], est décrite par :

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

où γ^{-1} [Å] représente la longueur de décroissance des fonctions d'onde sur chacun des sites, v_0 [1/s] est le facteur de proportionnalité, k_B [J/K] est la constante de Boltzmann et T [K] est la température absolue. Ce modèle suppose une faible densité de charge, un processus de saut à faible température aussi qu'un faible couplage entre la charge et la déformation du réseau.

Un autre type de modèle de transport par saut, a été proposé par Vissenberg et Matters comme une extension du modèle précédent, ce modèle dénommé V.R.H. (Variable Range Hopping) [49] prend en compte la possibilité pour une charge de pouvoir sauter sur une longue distance, mais avec une faible énergie d'activation. Ils ont utilisé ce modèle afin de décrire le comportement des transistors à film organique mince (pentacène et polythienylène vinylène) qui est supposé être fortement désordonné et tous les états quantiques participant à la conduction sont localisés. Ainsi, ils ont évalué la mobilité de transistor en fonction de la température pour différentes tensions de grille par l'Equation 2 (Figure 15).

$$\mu_{FE} = \frac{\sigma_0}{e} \left(\frac{\pi(T_0/T)^3}{(2\alpha)^3 B_c \Gamma(1-T/T_0) \Gamma(1+T/T_0)} \right)^{T_0/T} \left[\frac{(C_i V_G)}{2k_B T_0 \epsilon_s} \right]^{(T_0/T-1)} \quad \text{Equation 2}$$

avec σ_0 [S/m] le paramètre déterminé par l'expérience [50], T_0 [K] la constante paramètre exprimant la largeur de distribution exponentielle de densité d'états, T [K] la température absolue, α [1/Å] la constante modélisant le recouvrement des fonctions d'onde, B_c [sans unité] la constante issue de la théorie de percolation, $\Gamma(z) \stackrel{\text{def}}{=} \int_0^\infty dy \exp(-y) y^{z-1}$, C_i [nF/cm²] la capacité de la couche diélectrique, V_G [V] la tension de grille, k_B [J/K] la constante de Boltzmann et $\epsilon_s = \epsilon_0 \epsilon_r$ [F/cm] la constante diélectrique de semi-conducteur.

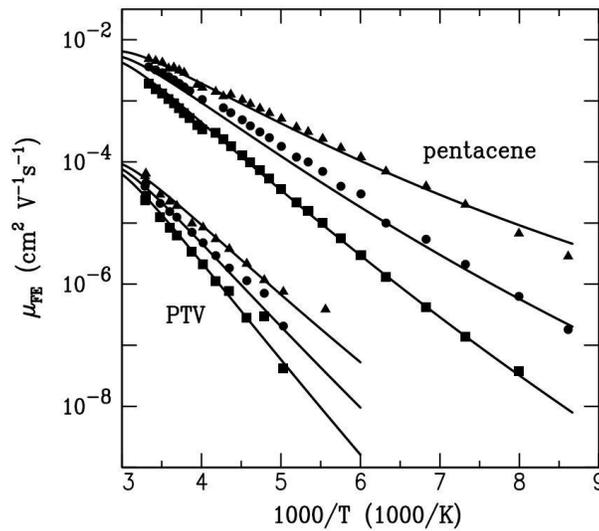


Figure 15 : Modélisation de l'évolution de la mobilité en fonction de la température d'après le modèle de V.R.H. [49]

2.3.4. Transport limité par piégeage-dépiégeage multiple (Multiple Trapping and Release)

Outre le modèle V.R.H., un autre modèle alternatif dit piégeage-dépiégeage multiple (M.T.R., Multiple Trapping and Release) a été développé pour les matériaux organiques par Horowitz et al. [51]. Ce modèle est dérivé du modèle M.T.R. initial pour les matériaux inorganiques [52]. Il considère que les charges sont délocalisées dans la bande de transport dont la distribution de niveaux énergétiques localisés qui joue le rôle de piège pour porteurs de charges. Ces pièges situés dans les niveaux énergétiques sont dûs à la présence d'impuretés, de défauts et de joints de cristaux. Ce modèle prédit aussi le changement de mobilité en fonction de la tension de grille et de la température.

Le modèle suppose que les charges sont piégées pendant le transport dans les états étendus et sont dépiégées thermiquement après un certain temps. La durée de piégeage dépend de la profondeur énergétique du piège ainsi que de la température.

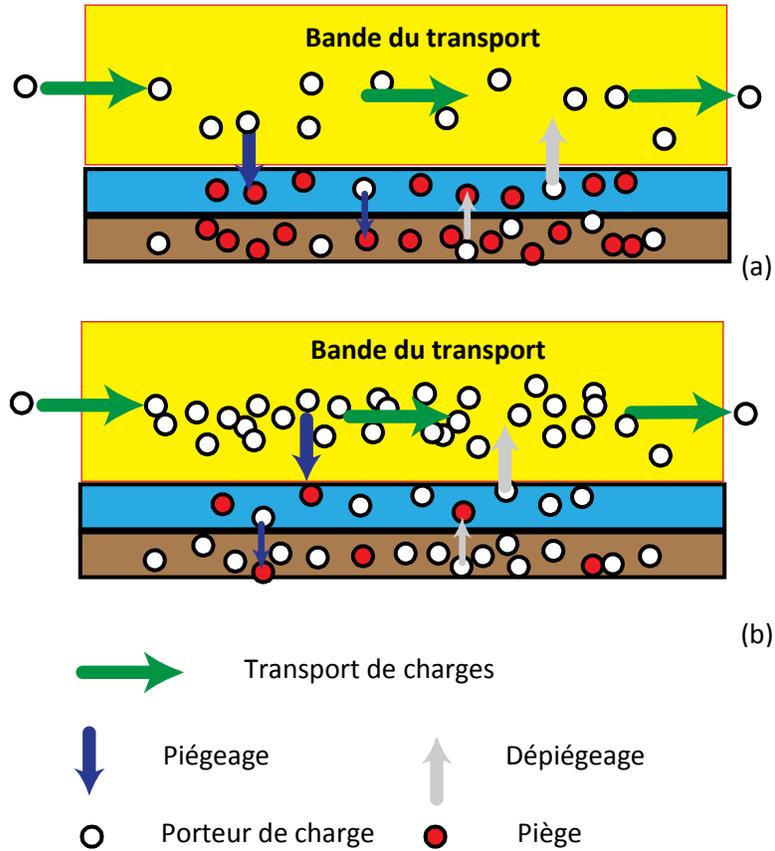


Figure 16 : Mécanisme et schéma de bande de transport limité par piégeage-dépiégeage multiple (M.T.R.)

Lorsque le canal est polarisé légèrement, c'est-à-dire à faible tension de grille, le nombre de charges accumulées est relativement faible. Seul quelques porteurs sont disponibles et sont piégés immédiatement, d'où une faible conductivité (Figure 16a). En revanche, à tension de grille élevée, les porteurs sont nombreux et la plupart des pièges sont occupées par les porteurs. Ainsi, les porteurs de charges peuvent parcourir de plus grandes distances sans être piégés et la mobilité augmente (Figure 16b).

2.4. Généralité sur les transistors à effet de champ organiques

(OFET)

2.4.1. Bref historique des transistors à effet de champ organiques

Bien que le début de l'ère de l'électronique ait été marqué par le tube cathodique de Karl Braun (1897) et par le redresseur de vide d'Ambrose Fleming (1904), elle a effectivement été lancée par le tube à vide, triode, de Lee de Forest (1906). Avec une « grille » entre une anode et une cathode, la triode transformait le redresseur en un amplificateur en réalisant une communication radio ou un téléphone à longue-distance. Cependant, la triode à vide a ses limitations à cause de sa fragilité, de la faible vitesse, de la difficulté de miniaturisation, de la forte consommation énergétique et de l'importante température de travail. Actuellement, la recherche sur les matériaux et les technologies est terminée sur le transistor à effet de champ à grille métal-oxyde (MOSFET) à base de silicium [53]. Ce concept du MOSFET a été initialement proposé par J.E. Lilienfeld en 1928 [54] et ensuite par Shockley and Pearson en 1948 [55]. La première démonstration expérimentale de ces dispositifs a été réalisée en 1960 par Khang et M.M. Atalla [56].

En parallèle, les semi-conducteurs organiques sous formes de petites molécules ont commencé à être étudiés à partir des années 50 [57] et une première description de l'effet de champs dans les semi-conducteurs organiques a été proposée au début des années 70 [58]. En 1977, la découverte par A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid et H. Shirakawa, du premier polymère conjugué conducteur, sous la forme du polyacétylène dopé, a relancé l'intérêt pour les matériaux organiques [11]. Plus tard, la mise en évidence du caractère semi-conducteur des polymères conjugués sous leurs formes non-dopées, a rendu envisageable leur application dans des dispositifs électroniques. A partir de là, les premières applications dans le domaine des transistors à effet de champ ont été réalisées en utilisant les polymères conjugués en tant que matériaux semi-conducteurs. De nombreux matériaux organiques comprenant de petites molécules [59-60] et de polymères conjugués [61-63] ont été utilisés pour réaliser un OFET. Koezuka en 1987 a réalisé le premier OFET à base de polythiophène (déposé par électrodeposition) possédant des propriétés de transistors intéressantes [64].

Les performances des OFETs s'améliorent et deviennent de plus en plus comparables à celles des transistors à couche mince (TFT) à base de silicium amorphe dont les mobilités (μ) sont $0,5 - 1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ et un rapport I_{on}/I_{off} de 10^6 à 10^8 . Actuellement, la mobilité des OFETs est de l'ordre de $5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour les petites molécules déposées sous vide (pentacène) [65] et de $2,96 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ en cas de dépôt par voie « sol-gel » [66]. En parallèle, les mobilités des polymères semi-conducteurs déposés par voie liquide atteignent les valeurs de $0,1 - 0,6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [47, 67-70]. La Figure 17 récapitule l'évolution de la mobilité de transistors organiques entre le début des années 1980 et l'année 2001 [71].

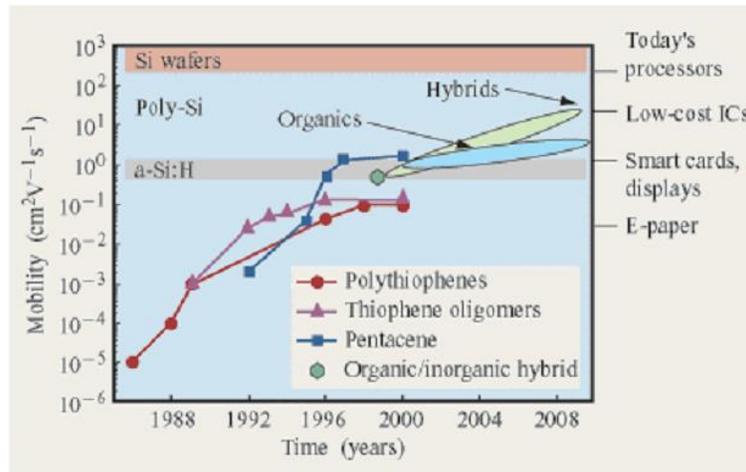


Figure 17 : Evolution des mobilités de transistors organiques [71]

Le nombre d'articles scientifiques publiés au cours de ces dernières années est révélateur de l'attrait pour ces dispositifs. L'Institut de l'Information Scientifique (ISI) Web montre que le nombre de publications scientifiques dans le domaine de transistors organiques est passé de 6 en 1996, à 228 en 2002 et 1400 en 2009 (Figure 18).

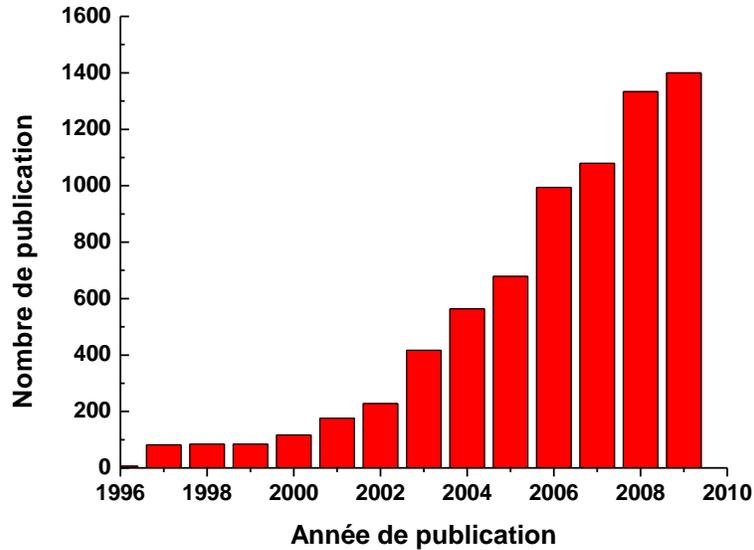


Figure 18 : Nombre des articles de transistors organiques publiés depuis ces ans compté par L'Institut de l'Information Scientifique (ISI) Web

2.4.2. Différentes architectures du transistor OFET

Un transistor à effet de champ est composé de trois parties : la couche diélectrique (ou isolante), la couche semi-conductrice et les trois électrodes (drain, source et grille). La Figure 19 montre les quatre différentes architectures possibles des OFETs en utilisant les différents empilements « classiques » de couches existantes pour les transistors. Le transistor est appelé soit « grille basse » (Bottom Gate, BG) quand la grille est déposée directement sur le substrat avant le dépôt de couche isolante, soit « grille haute » (Top Gate, TG) dans le cas que la grille est déposée au-dessus de la couche isolante. Il existe également la structure appelée « contact au-dessus » (Top Contact, TC) quand les électrodes de source et drain se situent au-dessus de la couche semi-conductrice et « contact en dessous » (Bottom Contact, BC) quand les mêmes électrodes sont situées en dessous de la couche semi-conductrice.

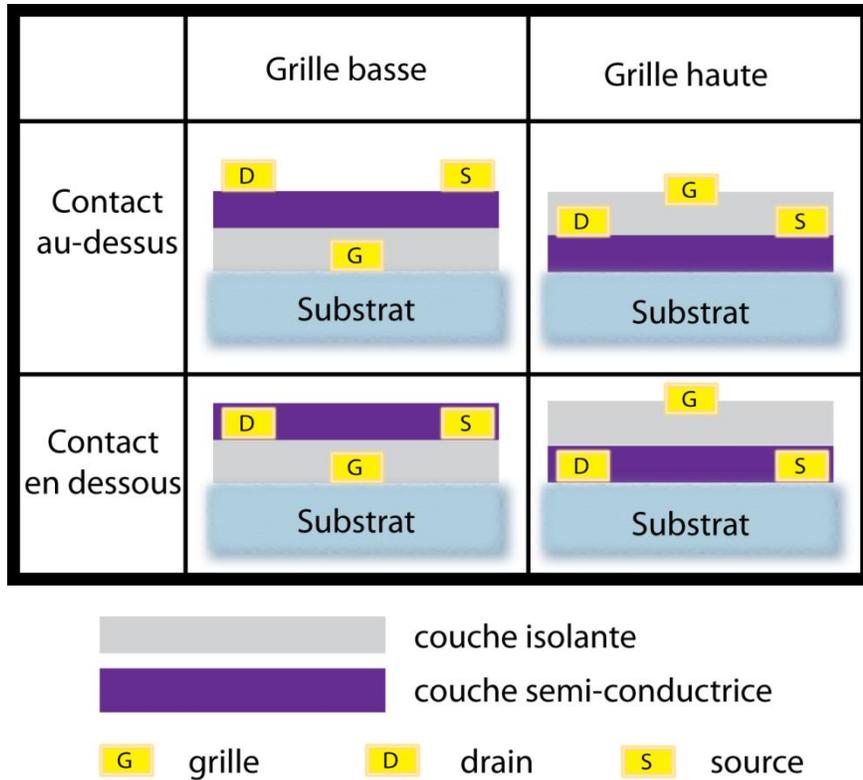


Figure 19 : Différentes architectures de transistors à effet de champ organiques

Il existe plusieurs études sur ces différentes configurations. Chaque architecture possède ses avantages et ses inconvénients en fonction des matériaux, des technologies de dépôt utilisées et des propriétés finales de transistor. Les matériaux organiques étant fragiles et sensibles à la pollution environnementale, le dépôt du semi-conducteur organique sur la couche isolante est plus facile que l'inverse et les configurations BC-BG [72] et BC-TG [73] sont mieux adaptées pour les applications industrielles.

Les mobilités de transistors à effet de champ sont souvent plus importantes pour la configuration TC, et leurs caractéristiques de sortie ne montrent pas de non-linéarités au voisinage des faibles tensions drain-source contrairement à ceux en configuration BC [74]. Ces différences peuvent s'expliquer par des résistances de contact plus faibles pour les transistors TC, et par une meilleure qualité du film de semi-conducteur organique lorsque ce dernier est déposé sur une surface sans électrodes.

Il existe également une structure TG peu présentée dans la littérature où la grille est lithographiée sur l'isolant ou sur le semi-conducteur [75]. Ce type de configuration est particulièrement adapté à la réalisation des capteurs à base de matériaux organiques [76].

2.4.3. Principe de fonctionnement du transistor OFET [77]

Avant d'expliquer le fonctionnement de l'OFET, il nous faut définir la longueur (L) et la largeur (W) de canal comme le montre la Figure 20. L'interface entre la couche semi-conductrice et la couche isolante encadrée entre les deux électrodes (drain et source) consiste en une zone de canal où les porteurs de charges sont accumulés par la tension de grille. Le principe de fonctionnement de l'OFET, est la création d'une modulation de courant, I_{ds} , dans la zone de canal entre deux électrodes conductrices (source et drain) en fonction d'une tension appliquée par une troisième électrode (grille), V_{gs} .

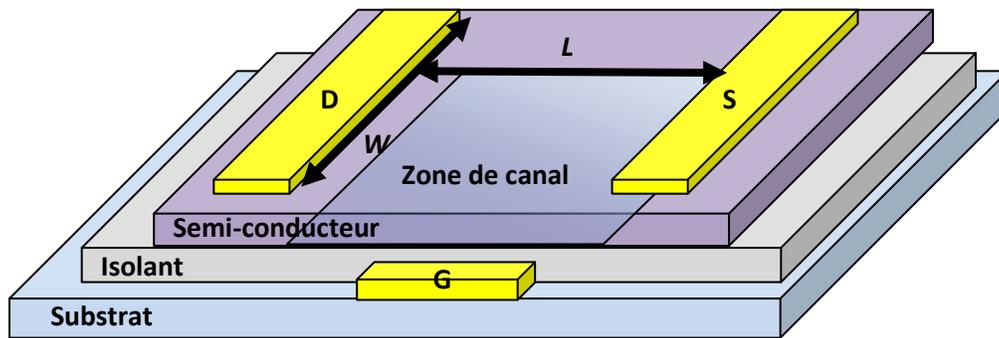


Figure 20 : Représentation d'un transistor à effet de champ organique (OFET)

On utilise souvent un transistor de type p pour expliquer le fonctionnement de transistor à effet de champ organique. Dans un premier temps, on n'applique pas de tension entre le drain et la source, mais on applique un potentiel négatif, $V_{gs} < 0$, sur la grille. Dans ce cas, une accumulation de charges se forme sur l'interface entre l'isolant et le semi-conducteur et crée le canal (Figure 21a). Ensuite, on applique une tension négative V_{ds} entre le drain et la source en maintenant le potentiel de la grille, V_{gs} , constant. Dans le cas où $V_{gs} < V_{ds} < 0$, cette accumulation de trous se situe dans le canal. On est dans ce que l'on appelle le régime linéaire (Figure 21b). En augmentant la tension de drain, $V_{ds} < V_{gs} < 0$, la différence de potentiel entre la grille et la source restera négative et la densité de charges accumulées dans le canal entre grille et source ne changera plus. Par contre, la différence de potentiel entre la grille et le drain sera positive, ce qui créera une zone de déplétion dans le canal. Le canal de trous est en quelque sorte « pincé » au niveau du drain. C'est le régime de saturation (Figure 21c). Lorsque $V_{ds} \ll V_{gs} < 0$, la zone de déplétion s'étend dans tout le canal (Figure 21d). En bref, en faisant varier la tension de grille, on peut contrôler la conductivité entre le drain et la source.

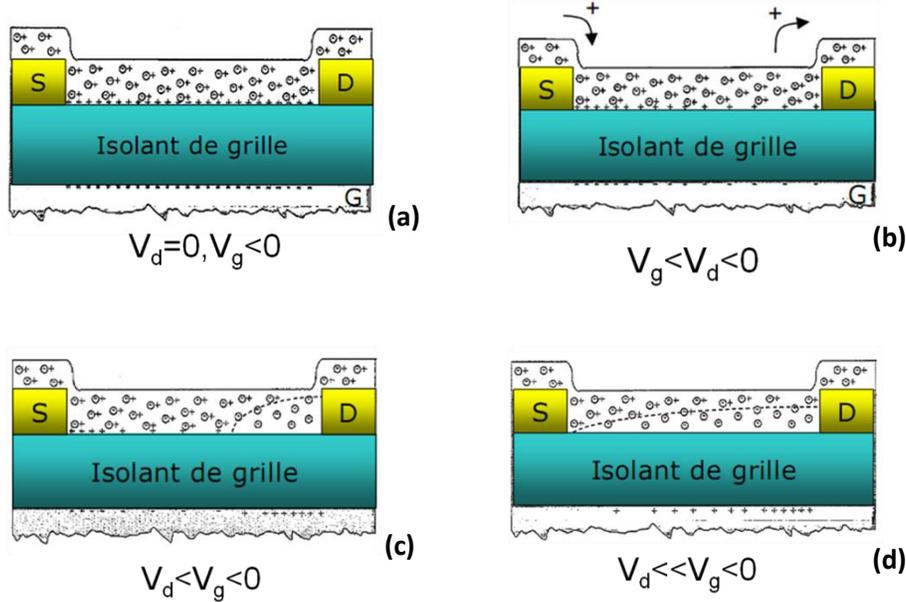


Figure 21 : Schémas du fonctionnement d'un transistor à effet de champ (a) Création d'un canal d'accumulation de trous (b) Création d'un canal continu d'accumulation de trous entre source et drain (c) Début de la formation de la zone de déplétion (d) Déplétion étendue sur tout le canal

2.4.3.a. Le régime linéaire

Lorsque le drain du transistor est polarisé par une tension drain-source V_{ds} et la valeur absolue de tension de grille, V_{gs} est supérieure à celle de tension de seuil, V_t , la polarisation de la structure est distribuée longitudinalement. Il en est de même de la densité de trous qui varie alors le long du canal et la quantité de charges induites par unité de surface Q_{mob} à côté de la source est donnée par

$$Q_{mob} = C_i(V_{gs} - V_t) \quad \text{Equation 3}$$

avec C_i [F/cm^2] la capacité par unité de surface de couche isolante. Dans l'Equation 3, le potentiel de canal est supposé être égal à zéro. Cependant, la densité de charges induites dépend de la position le long du canal (x), qui est prise en compte dans l'équation suivante

$$Q_{mob} = C_i(V_{gs} - V_t - V_x) \quad \text{Equation 4}$$

En négligeant la diffusion, le courant entre la source et le drain I_{ds} dérivé par porteurs de charge est

$$I_{ds} = W\mu Q_{mob} E_x \quad \text{Equation 5}$$

où W [cm] est la largeur de canal, μ [cm²/V.s] la mobilité de charges et E_x [V/cm] le champ électrique à la position x [cm]. En substituant $E_x = dV/dx$ et l'Equation 4 dans l'Equation 5, on obtient

$$I_{ds}dx = W\mu C_i(V_{gs} - V_t - V_x)dV \quad \text{Equation 6}$$

Ainsi, l'expression du courant drain peut être obtenue par intégration de $x = 0$ à L avec $V_x = 0$ à V_{ds} constant et en supposant que la mobilité est indépendante de la densité de charge. La relation entre le courant de drain et la tension de grille est alors donnée par l'équation suivante.

$$I_{ds} = \frac{W}{L}\mu C_i \left[(V_{gs} - V_t)V_{ds} - \frac{1}{2}V_{ds}^2 \right] \quad \text{Equation 7}$$

Dans le régime de linéaire, la valeur absolue de la tension de drain est très inférieure à celle de grille, $V_{gs} \ll V_{ds} < 0$, on peut simplifier l'Equation 7 à

$$I_{ds} = \frac{W}{L}\mu_{lin} C_i (V_{gs} - V_t)V_{ds} \quad \text{Equation 8}$$

Puisque dans le régime linéaire le courant de drain est proportionnel à V_{gs} , on peut extraire la mobilité μ_{lin} en prenant la pente de la caractéristique de transfert à V_{ds} constant (Figure 22).

$$\mu_{lin} = \frac{\partial I_{ds}}{\partial V_{gs}} \cdot \frac{L}{WC_i V_{ds}} \quad \text{Equation 9}$$

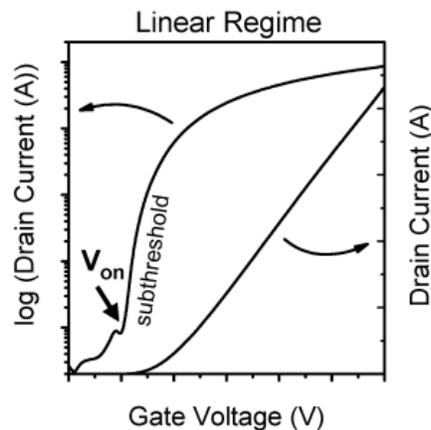


Figure 22 : Caractéristiques de transfert dans le régime linéaire [78]

2.4.3.b. Le régime de saturation

Ainsi qu'il a été vu précédemment, le canal est pincé lorsque $V_{ds} = V_{gs} - V_t$. Le courant ne peut plus augmenter et par conséquent il y a saturation. Dans ce cas, l'Equation 7 n'est plus valable. En négligeant le raccourcissement de canal du à la région de déplétion côté drain, on peut exprimer le courant de drain de la manière suivante :

$$I_{ds} = \frac{WC_i\mu_{sat}}{2L} (V_{gs} - V_t)^2 \quad \text{Equation 10}$$

Dans le régime de saturation, la racine de courant I_{ds} est proportionnelle directement à la tension de grille. Nous pouvons alors tracer la courbe $\sqrt{I_{ds}} = f(V_{gs})$ (Figure 23).

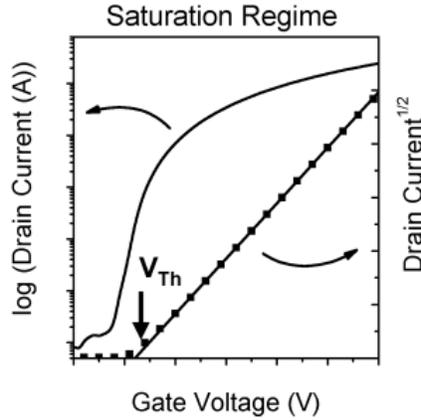


Figure 23 : Caractéristiques de transfert dans le régime de saturation [78]

A partir du tracé de cette courbe $\sqrt{I_{ds}} = f(V_{gs})$, on peut déduire de l'Equation 10 la mobilité :

$$\mu_{sat} = \frac{2L \left(\frac{\partial \sqrt{I_{ds}}}{\partial V_{gs}} \right)^2}{WC_i} \quad \text{Equation 11}$$

L'intersection de la droite obtenue avec l'axe des tensions donne la tension de seuil V_t .

Bien que les Equations 8 et 10 soient largement utilisées dans la littérature, elles ne sont valables que dans le cas d'une mobilité constante. Or celle-ci varie de manière significative dans les matériaux organiques et dépend de la tension de grille [79]. Par ailleurs, ces équations ne tiennent absolument pas compte de la résistance de contact. Cela a été démontré par les mesures quatre pointes sur le canal d'un transistor organique [80]. D'autres études récentes montrent toutefois comment extraire la mobilité effective du matériau en tenant compte de

cette résistance de contact [38]. On peut citer comme exemple la méthode dite TLM (Transfer Line Method) [81-83].

2.4.4. Caractéristiques électriques du transistor OFET

2.4.4.a. Courbe de sortie

Avant le pincement du canal, la densité de charges est considérée comme uniforme dans le canal de conduction et on se trouve dans la région du régime linéaire. Au fur et à mesure que la valeur absolue de la tension V_{ds} devient de plus en plus élevée, cette même densité de charges accumulée diminue depuis la source vers le drain et le courant I_{ds} augmente jusqu'au moment où $|V_{ds}| > |V_{gs} - V_t|$ avec l'apparition de la zone de déplétion. Le courant de drain tend alors vers le régime de saturation comme le montre la Figure 24. Cette courbe a pour but de suivre l'évolution de la caractéristique $I_{ds} = f(V_{ds})$ en fonction de différentes tensions de grille V_{gs} .

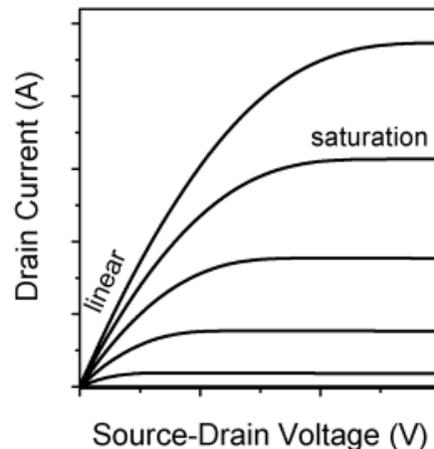


Figure 24 : Caractéristiques de courbes de sortie [78]

2.4.4.b. Courbe de transfert

Cette courbe (Figure 22 et Figure 23) consiste à suivre l'évolution du courant I_{ds} en fonction de la tension de grille V_{gs} à V_{ds} constante. A partir de cette courbe, différents paramètres clés de fonctionnement du transistor peuvent être obtenus : la valeur de la mobilité des porteurs de charges en régime linéaire et saturé, la tension de seuil et le rapport I_{On}/I_{Off} .

2.4.5. Les paramètres issus de la caractérisation électrique des OFETs

Compte tenu du nombre de publications croissantes parues dans le domaine des transistors organiques, et dans le but de pouvoir comparer tous les résultats, une norme de tests électriques et d'extraction des paramètres de transistors a été publiée par l'IEEE ; Standard 1620™ 2004 : « *IEEE standard Test Methods for the Characterization of Organic transistor and Materials* ».

2.4.5.a. La mobilité (μ)

La mobilité représente la facilité des porteurs de charge (électrons ou trous) à se déplacer au sein de la couche active. Dans les OFETs, la mobilité des porteurs de charge augmente avec la tension de grille et par conséquent, sa valeur doit être calculée et interprétée avec soin. Si l'on se base sur la procédure de mesure IEEE [84], deux expressions de calcul de la mobilité peuvent être utilisées : celle en régime linéaire (Equation 9) et celle en régime saturé (Equation 11). Elles sont généralement toutes les deux du même ordre de grandeur mais la mobilité calculée en saturation est toujours supérieure de 10 à 30% à celle calculée en linéaire [85].

Dans ce travail nous avons toujours travaillé en régime saturé.

2.4.5.b. La tension de seuil (V_t)

La définition de la tension de seuil V_t n'est pas clairement déterminée dans le cas des transistors organiques. La tension de seuil [77] n'a pas vraiment de « signification physique » et on parle plutôt de « turn on voltage » ou tension d'allumage. Or, cette tension devrait être nulle car un OFET fonctionne en accumulation. Cependant, cette valeur est toujours différente de 0 de par l'existence de charges au sein de l'oxyde et à l'interface oxyde/semi-conducteur organique. Le transport est également limité par les pièges présents dans la bande interdite. Il faut alors que la densité de porteurs de charges accumulées soit suffisante pour que ces pièges se remplissent et que la mobilité augmente. Selon cette hypothèse, il y a eu récemment beaucoup de publications sur l'amélioration de cette valeur par la voie SAM (Monocouches Auto Assemblées) [86].

On définit généralement V_t comme la tension à partir de laquelle un canal de conduction commence à se former. La façon la plus commune de la déterminer est de prendre la valeur de

la tension à l'intersection entre la partie linéaire de la droite $\sqrt{I_{ds}} = f(V_{gs})$ et l'axe de V_{gs} (Figure 23).

2.4.5.c. Le rapport On/Off (σ)

Un autre paramètre importante pour caractériser un OFET est le rapport On/Off, noté $\sigma_{On/Off}$. Cette valeur représente le rapport existant entre le maximum et le minimum de courant de drain à un V_{ds} donné, notés respectivement I_{On} et I_{Off} . Pour certaines applications, ce rapport doit être supérieur à 10^6 .

Le rapport $\sigma_{On/Off}$ change en fonction de la géométrie du transistor (W/L). Le I_{On} peut être directement relié à la mobilité du matériau semi-conducteur, alors que I_{Off} est généralement révélateur de son taux de dopage résiduel et des courants de fuite dans l'isolant de grille. Un moyen pour diminuer la valeur I_{Off} et par conséquent pour améliorer le rapport $\sigma_{On/Off}$, est d'utiliser de faibles épaisseurs de semi-conducteurs afin de limiter les courants parasites dans le volume [87-88]. Un autre moyen est de purifier les matériaux organiques avant le dépôt afin d'éliminer les impuretés [89-90].

2.5. Généralité sur les transistors électrochimiques organiques

(OEET)

2.5.1. Bref historique des transistors électrochimiques

Les polymères conjugués ont été largement étudiés dans des applications de cellules électrochimiques. Certaines études de ces polymères ont été menées aussi dans des applications type électrode de travail. Typiquement, le film polymère conducteur est déposé soit sur une électrode conductrice soit tout simplement sur une surface isolante. Ceux-ci sont alors inclus dans un système à deux ou trois-électrodes immergées dans un électrolyte liquide. En utilisant les réactions d'oxydation-réduction du polymère conjugué, on peut contrôler le nombre de porteurs de charges libres dans le polymère. Lorsque le polymère est oxydé (ou réduit), les polarons positifs (ou négatifs) commencent à changer la nature du polymère : changements dans les propriétés optiques, chimiques et électroniques. Ces modifications ont inspirés des ingénieurs qui ont tenté d'utiliser ces polymères conjugués comme matériaux actifs dans des écrans électro-chromiques [91-92], interrupteurs de mouillabilité de surface [93-94],

actionneurs [95], etc. Cependant, il importe de bien comprendre les propriétés de transport dans le système d'électrolyte ou de polymère [96-97]. Les différentes techniques de mesure d'impédance spectroscopiques sont généralement employées pour mieux comprendre la façon dont les couples ions-électrons se forment à l'intérieur du polymère et la distribution de potentiel électrique dans les structures mises en jeu. Lors d'expériences où les films polymères présentent une forte conductivité électrique, la diffusion d'ions en général dans l'électrolyte est le principal mécanisme limitant le passage à l'état d'oxydé des polymères. Inversement, quand des électrolytes très rapides sont utilisés et lorsque le polymère possède une conductivité électronique relativement faible, c'est la conductivité électrique intrinsèque du polymère qui limite la vitesse de « commutation ». La conductivité du polymère varie de plusieurs ordres de grandeur lorsque son niveau d'oxydation est modifié.

En 1984, H.S. White et al. ont décrit la création d'un transistor électrochimique dans un dispositif en solution comprenant trois électrodes en employant le polypyrrole comme le matériau actif [98]. Ce travail a ouvert la voie à toute une série d'études intéressantes montrant l'utilisation de différents polymères conducteurs dans des transistors électrochimiques. Parmi celles-ci, le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) dopé par poly(styrène sulfonée) (PEDOT:PSS) a été le matériau le plus utilisé pour fabriquer un transistor électrochimique [99-100]. Hormis le PEDOT:PSS, les autres polymères conjugués sont utilisés comme matériaux actifs [101-104].

2.5.2. Différentes architectures du transistor OECT

Comme tout transistor à effet de champ, un transistor électrochimique possède une structure à trois-électrodes (source-drain-grille). Cependant, dans un transistor électrochimique, le courant entre le drain et la source, I_{ds} , est commandé par le potentiel électrique sur la grille, V_g , par le biais d'une solution électrolytique [105]. En 2002, D. Nilsson a développé un transistor électrochimique en utilisant le PEDOT:PSS pour les électrodes et le canal [106]. Dans cet article l'auteur a proposé deux architectures de transistors électrochimiques (Figure 25). Les matériaux sont déposés sur un substrat plat. Le polymère conjugué ou le métal constituant le drain, la source et la grille se situent sur un même niveau horizontal. L'électrolyte aqueux se trouve au-dessus du polymère ou du métal encapsulé par une peinture plastique ou une feuille de métal. Si la grille est composée par le métal ou le polymère, la partie droite de grille n'entre pas en contact avec le canal (Figure 25a). Si la grille est composée du même polymère que celui du

drain et de la source, la partie droite de la grille est liée avec le canal (Figure 25b). Par contre, la partie gauche de la grille ne touche jamais le canal quel que soit le matériau utilisé. Puisque le matériau du canal est le même que celui du drain et de la source, ces deux électrodes sont liées ensemble en créant un canal. Si le matériau du canal est différent que celui du drain et de la source, ces deux électrodes sont séparées par un autre matériau qui fonctionne comme le canal [98, 102] (Figure 26).

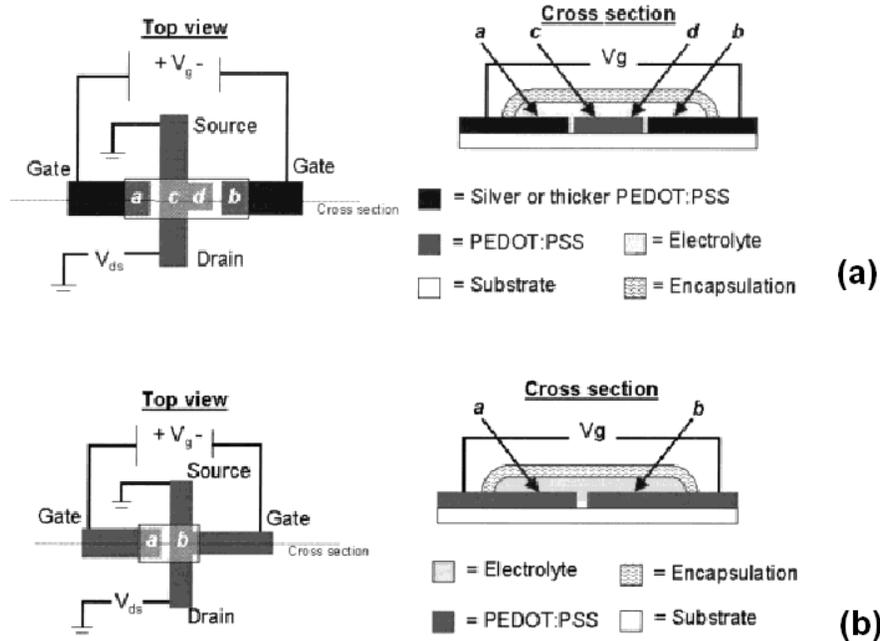


Figure 25 : Schéma de différentes structures de transistors électrochimiques (a) A la tension appliquée sur la grille, la zone a est oxydée et la zone b est réduite. La tension de grille provoque des réactions d'oxydoréduction dans les zone c et d : la zone c est réduite et la zone d est oxydée (b) A la tension appliquée sur la grille, la zone a est oxydée et la zone b est réduite [106]

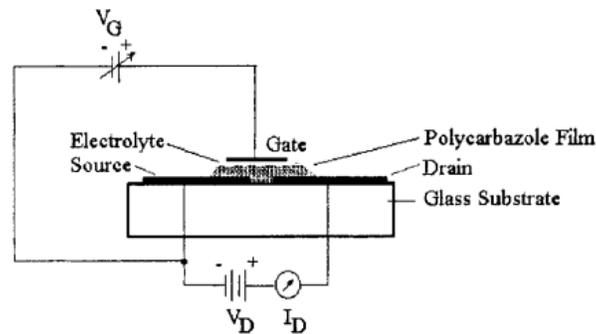


Figure 26 : Schéma d'un transistor électrochimique dont les électrodes du drain et de la source sont séparées par un canal [102]

La position de la grille au niveau du canal permet de définir deux types de transistors : Transistors Electrochimique Latéral (LECT) dans laquelle la grille se trouve à côté du canal sur le même niveau horizontal liée par l'électrolyte (Figure 27a) et Transistor Electrochimique Vertical (VECT) dans lequel une partie de la grille est déposée au-dessus du canal et les deux sont séparés par l'électrolyte (Figure 27b) [107].

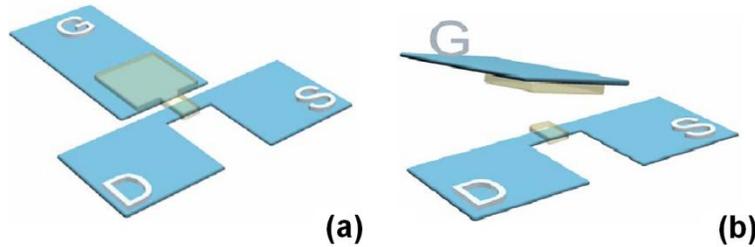


Figure 27 : Présentation des architectures de transistors électrochimiques (a) LECT (b) VECT [107]

2.5.3. Principe de fonctionnement de OECT

Le principe de fonctionnement d'un OECT peut être expliqué sur un exemple concret dont le canal est composé du poly(3,4-éthylènedioxythiophène) dopé par poly(styrène sulfonate) de sodium, (PEDOT:PSS). Le PEDOT:PSS est un polymère conducteur possédant un état oxydé noté $\text{PEDOT}^+:\text{PSS}^-$ et un état réduit par l'effet du courant électrique où il devient neutre noté PEDOT^0 . Un gel comprenant les ions de sodium est utilisé comme électrolyte pour réduire le $\text{PEDOT}^+:\text{PSS}^-$. Le prototype de transistor est présenté sur la Figure 28a.

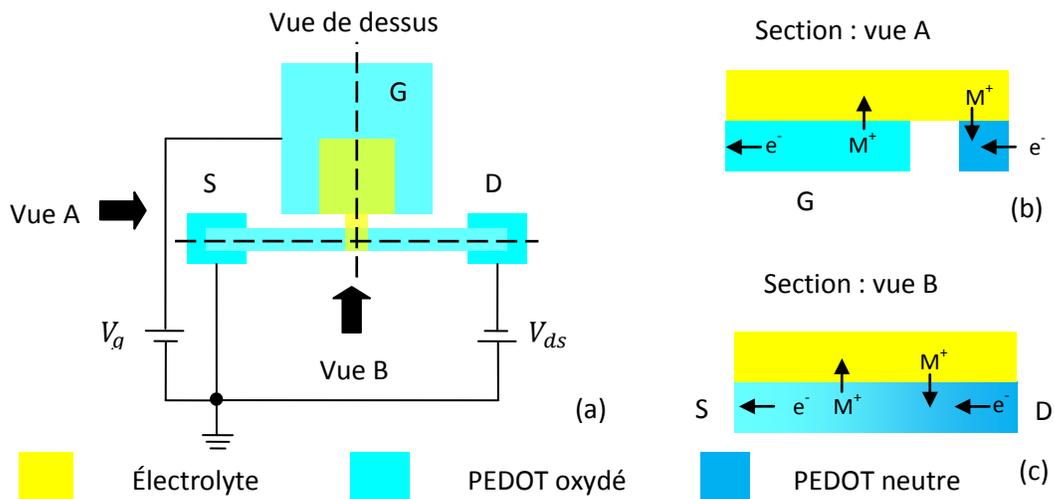


Figure 28 : Prototype de transistor électrochimique

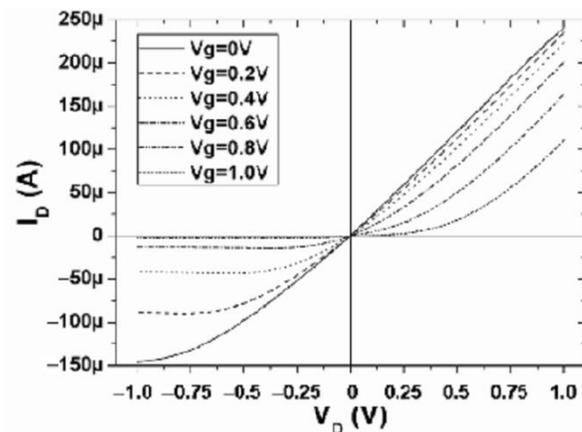
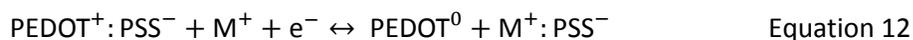


Figure 29 : La caractérisation de courant vs. tension d'un OEET à base de PEDOT:PSS. Lorsque la tension de la grille est égale à zéro, le transistor est en état « On ». Lorsque $V_g=0,8$ V, le courant de canal est abaissé de plus de deux ordres de grandeur par rapport au courant en état « On »

Le principe de fonctionnement d'un transistor électrochimique est le suivant : lorsque la tension de la grille est égale à zéro, le transistor est en état « On » (état d'impédance faible) et un courant élevé traverse le canal. En appliquant un potentiel négatif sur le drain et un potentiel positif sur la grille, le transistor fonctionne dans le troisième quadrant ($V_d < 0$ et $I_d < 0$) (Figure 29). Ainsi, I_d dépend de la tension V_g , c'est-à-dire, de l'état de réduction électrochimique du canal. Cette réaction dépend des deux facteurs différents. Lorsque la grille est chargée positivement, les cations de l'électrolyte entrent dans le canal du polymère PEDOT:PSS où



Dans cette équation M^+ représente le cation de l'électrolyte et e^- est l'électron injecté par la source (Figure 28b).

Lorsque le potentiel sur le drain est légèrement négatif, la courbe I_d vs. V_d est linéaire quel que soit la tension de la grille V_g . Ce mode de fonctionnement du transistor électrochimique est équivalent au régime linéaire du transistor à effet de champ. Lorsque le potentiel du drain augmente en valeur absolue, le courant du drain commence à être saturé et le pincement du canal est observé. Ce mode de fonctionnement est équivalent au régime de saturation du transistor à effet de champ. L'effet de pincement est provoqué par la différence de potentiel le long du canal (Figure 28c). Le champ électrique associé à l'intérieur du canal est alors opposé à celui au cœur de l'électrolyte à côté du canal PEDOT:PSS. Ce champ électrique établit aussi un

état d'équilibre de réduction-oxydation avec un gradient de concentration de PEDOT réduit du côté de l'électrode du drain chargée négativement.

Lorsque la grille est connectée à la masse ou à un potentiel négatif, la réaction dans le canal aura lieu dans le sens inverse. Le PEDOT:PSS sera ré-oxydé et un courant élevé traversera le canal induit entre le drain et la source.

La différence majeure entre le transistor en couche mince et le transistor OECT réside dans la partie diélectrique qui est un électrolyte. Cette structure est également utilisée pour fabriquer les transistors organiques imprimés [108]. La Figure 31 montre une vue schématique du fonctionnement d'un OFET utilisant un électrolyte comme diélectrique de grille. L'application d'une tension de grille négative attire les cations de l'électrolyte à l'interface grille/électrolyte. Il se forme ainsi une première double couche électrique de capacité très élevée (de l'ordre de $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$) à cause de la distance très faible entre les charges négatives (les électrons de la grille) et les ions positifs de l'électrolyte. De l'autre côté de l'électrolyte, et suite à la migration des ions négatifs, une double couche équivalente se forme à l'interface électrolyte/semi-conducteur.

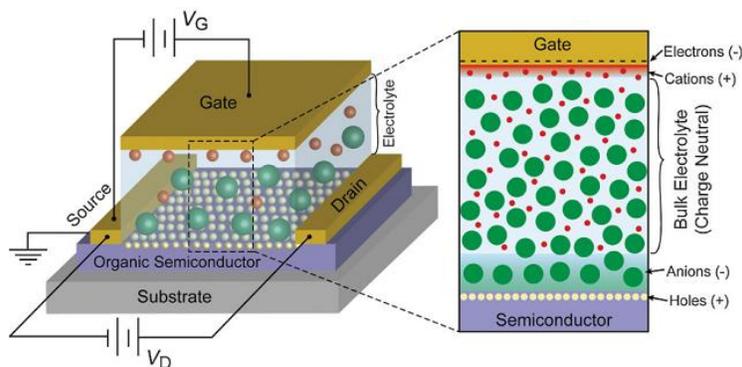


Figure 30 : Schéma d'un OFET à diélectrique de grille électrolytique montre la formation des deux double couches aux interfaces grille/électrolyte et électrolyte/semi-conducteur [108]

Différents types d'électrolytes peuvent être utilisés comme grille pour les transistors organiques : les liquides ioniques [109], les polymères liquides ioniques [110-111], les polymères électrolytes [112-113], etc.. Ces matériaux semblent toutefois avoir l'inconvénient d'un temps de réponse faible, ce qui limite la vitesse de fonctionnement des transistors (fréquences inférieures à une centaine de Hz). Une nouvelle classe de polymères électrolytes solides (les gels ioniques) semble prometteuse. Ces gels peuvent en effet présenter des capacités importantes à

des fréquences supérieures à 10kHz [114-115]. Le gel peut être formé à partir d'un copolymère constitué généralement de trois éléments : poly(styrène-éthylène oxyde-styrène) et d'un liquide ionique (1-butyl-3 methylimidazolium hexafluorophosphate) à titre d'exemple [112] et est donc imprimable. Les gels ioniques sont également polarisables et peuvent présenter une tension d'offset de grille qui peut être mise à profit dans les techniques d'adressage [116]. Récemment, une nouvelle technique de mélange de polymères liquides ioniques et liquides ioniques a été utilisée afin d'obtenir une durée de vie plus longue et une meilleure conductivité [117].

Différents dispositifs à base de transistors électrochimiques et transistors à effet de champ, utilisant un électrolyte en tant que diélectrique de grille, ont été réalisés : un circuit capteur [118], un circuit d'adressage pour une cellule d'affichage électro-chrome, etc.

Comme l'épaisseur des électrolytes utilisés en diélectrique de grille n'a pas d'incidence sur la tension de fonctionnement des transistors organiques, des dispositifs utilisant le gel ionique, à la fois comme isolant de grille et support souple de circuit, ont été également réalisés récemment [119].

2.5.1. Caractéristiques électriques du transistor OECT

La méthode de caractérisation électrique des transistors OECT est similaire à celle des transistors OFET. Deux courbes sont utilisées pour caractériser les propriétés électriques de transistor électrochimique : la courbe de transfert (Figure 23) et la courbe de sortie (Figure 24). Puisque la vitesse de commutation de transistor est fortement influencée par la vitesse de réaction redox et par la vitesse de déplacement des ions dans l'électrolyte et que ces deux vitesses sont faibles, la vitesse de mesure devient un facteur important. La vitesse de mesure v est déterminée par le rapport de la variation ΔS de la grandeur commandée sur temps d'attente T_d (Figure 31).

$$v_{\text{mesure}} = |\Delta S|/T_d \quad \text{Equation 13}$$

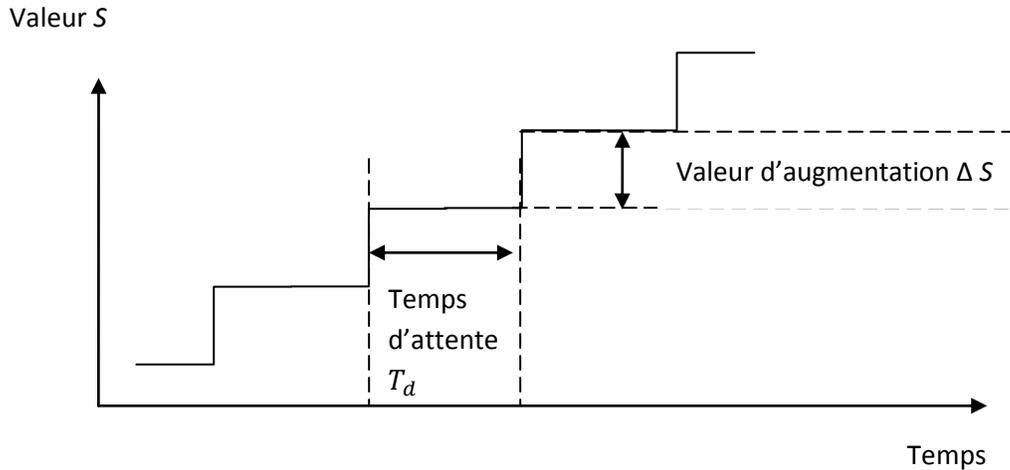


Figure 31 : Schéma de la valeur d'augmentation et du temps d'attente

Dans le cas d'un transistor, la valeur de sortie correspond à la variation de la tension drain-source, si cette dernière a pour valeur $\Delta V_{ds} = -30\text{mV}$ pour un temps d'attente $T_d = 3\text{s}$, la vitesse de mesure est égale à $v_{\text{mesure}} = |-30\text{mV}|/3\text{s} = 10\text{mV/s}$.

2.5.2. Les paramètres issus de la caractérisation électrique pour OECT

Puisque le matériau actif dans le canal de transistor est régi par la réaction redox et que cette réaction est loin d'être instantanée, les temps OFF-to-ON et ON-to-OFF sont un paramètre important lors de la caractérisation du transistor électrochimique. Le temps de basculement OFF-to-ON (ON-to-OFF) est défini par le temps correspondant à une variation de 10% (90%) à 90% (10%) du courant « ON » en appliquant un potentiel sur la grille de 1V à 0V (0V à 1V) [120] (Figure 32).

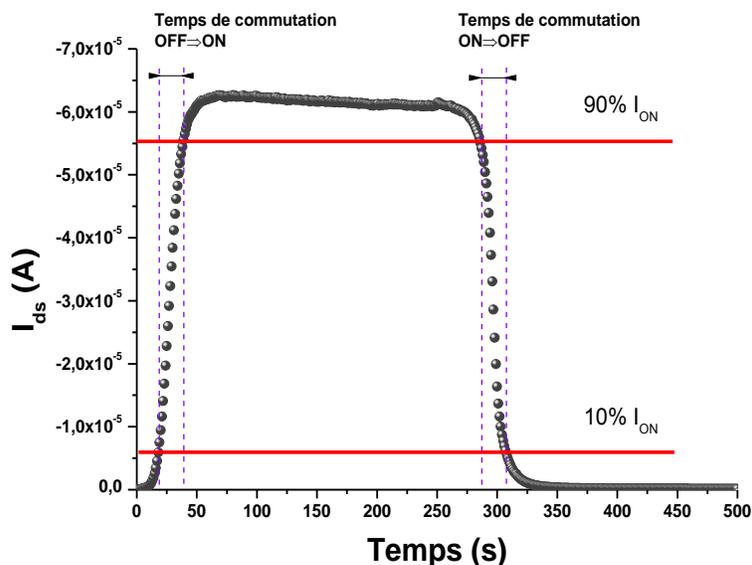


Figure 32 : La courbe du courant I_{ds} versus le temps suite à une excitation d'échelle sur la grille où les temps de commutations OFF-to-ON et ON-to-OFF sont indiqués

Un autre paramètre important de transistor électrochimique est le rapport On/Off. Puisque le transistor est modulé par la réaction redox, le courant « On » est déterminé par la conductivité de polymère conducteur en masse et le courant « Off » est régi par la quantité de matériaux réduits suite à la réaction redox. Si les ions dans l'électrolyte pénètrent dans le canal, le polymère situé à l'interface du canal et de l'électrolyte sera réduit et le courant « On » diminuera même s'il n'y a pas de potentiel positif appliqué sur la grille. En parallèle, si la majeure partie des matériaux n'est pas réduite, le courant « Off » sera élevé, ce qui diminue le rapport On/Off par conséquent.

2.6. Historique des transistors fibreux organiques

2.6.1. Transistors fibreux avec un diélectrique mince

La première étude sur le transistor fibreux (textile) a été publiée en 2003 par Josephine B. Lee et Vivek Subramanian [121] (Figure 33a). Les auteurs utilisaient un fil en aluminium dont le diamètre varie entre 250 μm et 500 μm selon l'emplacement substrat - grille et une couche de silice dont l'épaisseur varie entre 150nm et 250nm sur le fil métallique par la voie LTO (Low Temperature Oxide $\text{O}_2:\text{SiH}_4$ (14:1)) comme couche diélectrique. Une couche active, semi-conductrice de 90 nm en pentacène est déposée au-dessus de la couche diélectrique. Deux couches couvrant la moitié d'un fil en or de 100 nm d'épaisseur sont déposées sur la couche

semi-conductrice par évaporation pour créer le drain et la source. La longueur du canal est égale à 50 nm et sa largeur est égale au diamètre du fil métallique.

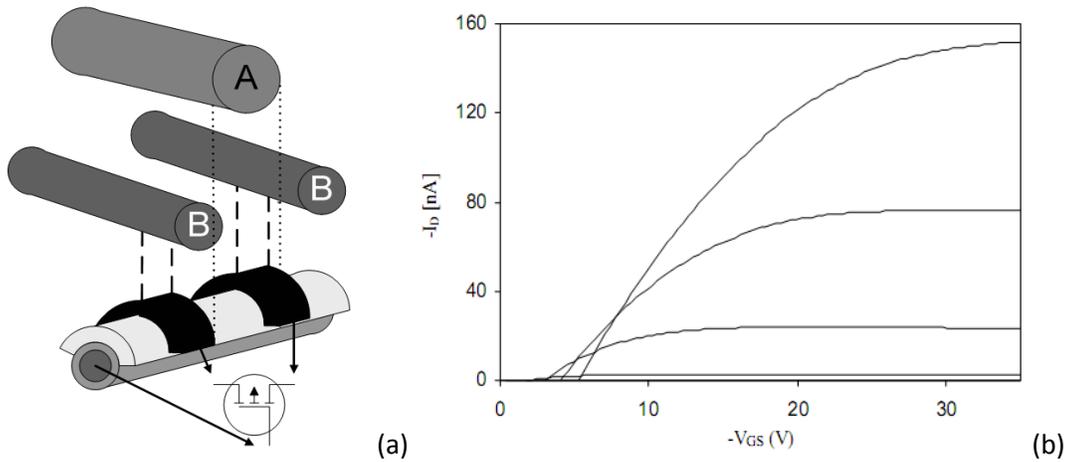


Figure 33 : (a) Schéma d'un transistor fibreux : le fil en aluminium fonctionne comme la grille et le substrat (fibre grise foncée), une couche SiO₂ (grise) située autour du fil métallique, une couche pentacène de 90nm déposée au-dessus de la couche diélectrique (blanche) deux couches d'or (noirs) déposées en haut comme les électrodes drain et source (b) Caractérisation des courbes de sortie d'un transistor fibreux qui représente une fuite de grille [121]

La caractérisation électrique effectuée par les auteurs donne des performances similaires à celle de transistor planaire mais avec une fuite importante de courant par la grille (Figure 33b). Les auteurs ont aussi testé les propriétés mécaniques et ont déterminé que la rupture diélectrique se produit pour un rayon de courbure $r = 7,9$ cm lors d'un test de flexion. La qualité de la couche diélectrique a aussi été étudiée. La densité de défauts diélectriques est environ dix fois plus élevée que celle de transistor planaire.

Deux ans plus tard, les mêmes chercheurs ont amélioré leur transistor fibreux [122]. Ils ont utilisé un fil en inox comme grille et amélioré l'interface entre la couche diélectrique et la grille. En parallèle, ils ont essayé d'utiliser un polymère (PVP, poly-4-vinylphenol) comme couche diélectrique par la voie liquide. En supposant que la couche de PVP est supérieure à $1\mu\text{m}$, la mobilité calculée dans ce transistor est supérieure à $0,5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Cependant, le rapport On/Off n'est pas amélioré (Figure 34a). Quant au problème de fuite de grille, il n'est pas encore résolu (Figure 34b).

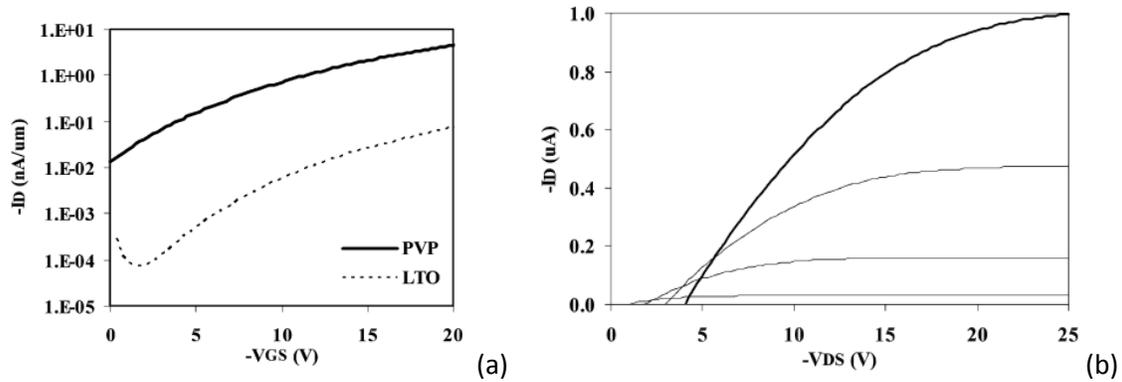


Figure 34 : (a) Comparaison des caractérisations de courbe de transfert entre la couche polymère PVP et la couche inorganique SiO_2 (b) Caractérisation de courbe de sortie de transistor avec une couche diélectrique PVP

En 2004, une autre équipe de chercheurs a développé un circuit électrique textile en utilisant les transistors fibreux [123]. Ils ont choisi un ruban textile comme substrat et ont déposé une couche de nitrure de silicium par plasma. La couche active a ensuite été déposée sur le ruban (Figure 35a). La couche intermédiaire de nitrure de silicium déposée par PECVD a pour but de courber le ruban afin d'obtenir un meilleur contact entre le substrat et le matériau actif. Trois types de ruban ont été créés en modifiant la couche active. Quand la couche active est en polymère isolant (polyimide), le ruban peut être utilisé comme un « spacer fibre » afin d'écarter deux autres rubans. Quand la couche active est en or, le ruban est utilisé comme une « fibre conductrice ». Lorsque la couche active est en silicium amorphe, le ruban devient une « fibre transistor ». Un transistor est composé de trois « fibres conductrices », deux « spacer fibres » et une « fibre transistor » (Figure 35b).

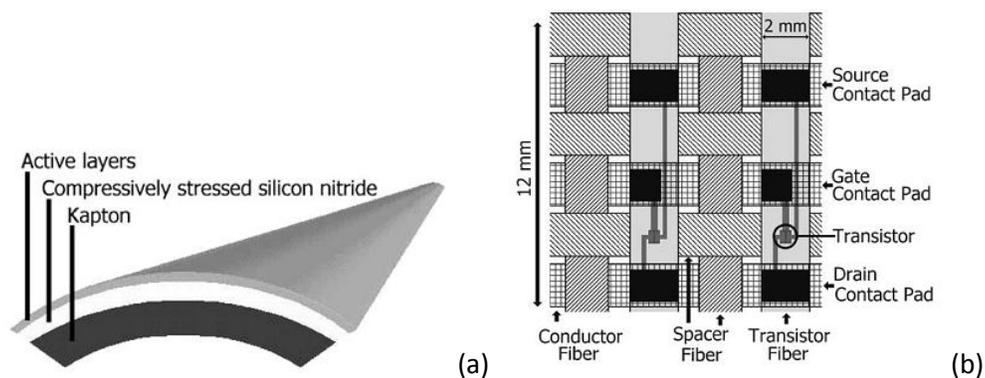


Figure 35 : (a) Schéma d'un ruban composé de trois couches : le Kapton sert de substrat, la nitrure de silicium sert à courber le ruban afin d'obtenir un meilleur contact entre le substrat et la couche active et la couche active donne les fonctions différentes au ruban (b) Schéma d'un transistor textile

La grande différence entre ce type de transistor textile et les transistors fibreux décrits précédemment se situe dans la nature du matériau semi-conducteur. Lorsque ce dernier est inorganique, il possède de meilleures performances et peut être utilisé à fabriquer un circuit électrique. Un inverseur a été créé en utilisant les transistors fibreux (Figure 36 a, b) : avec une tension d'alimentation de 17V, cet inverseur tissé peut fonctionner à la fréquence de 100Hz (Figure 36c).

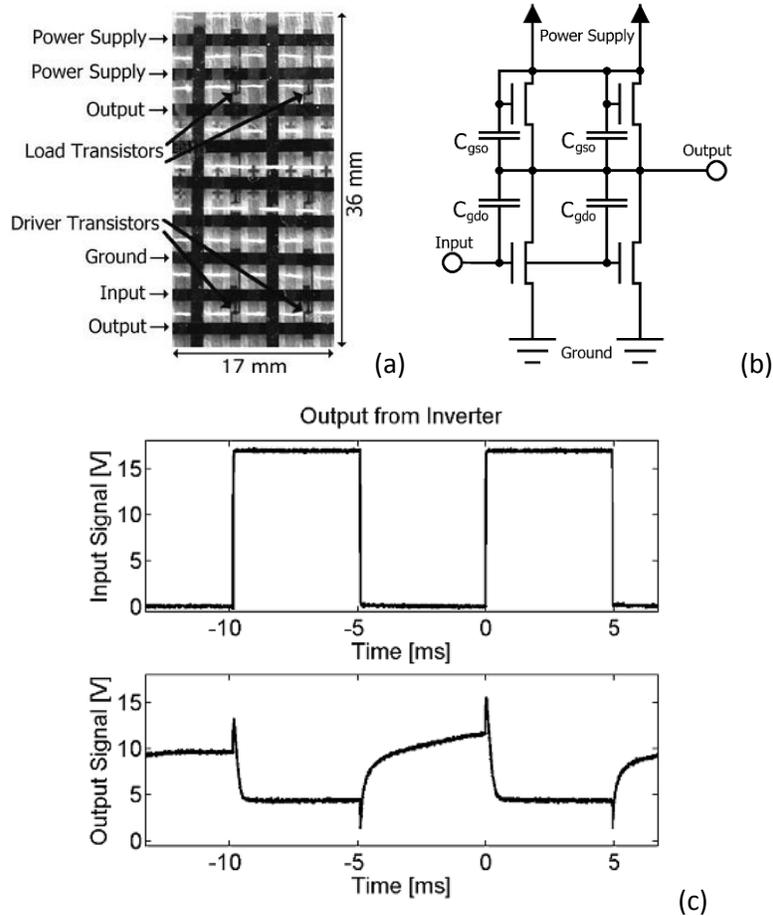


Figure 36 : Un circuit électrique fabriqué par les transistors fibreux (a) Le premier circuit tissé à partir de fibres composant actif, un inverseur logique (b) Schéma de circuit de l'inverseur tissé (c) Un inverseur tissé fonctionnant à 100 Hz et une tension d'alimentation de 17 V

En 2005, Annalisa Bonfiglio et. al. ont développé un prototype de transistor textile organique [124]. Ils ont déposé les matériaux en aluminium ou en or par évaporation thermique au-dessus du ruban textile (Mylar) comme la grille. Hormis les matériaux métalliques, ils ont déposé le polymère conducteur (PEDOT:PSS) par spin-coating en utilisant une tournette. C'est le premier essai exploitant la voie liquide pour le dépôt de la grille. Pour la couche semi-conductrice, ils ont choisi le poly-3-exil-thiophène regiorégulier ou le 3.3''-didocel-2.2':5',2''-terthiophène

regiorégulier dissous dans un solvant (chloroforme et chlorobenzène). En parallèle, ils ont fait un transistor utilisant le pentacène évaporé sous vide comme couche semi-conductrice (Figure 37a). La caractérisation électrique montre un effet transistor avec une fuite au niveau de la grille (Figure 37b). Dans cet article, un prototype de circuit électronique composé des transistors fibreux a été présenté (Figure 37c). Les auteurs ont démontré qu'il est possible de réaliser un circuit électrique dans un tissu en toile ou un tricot.

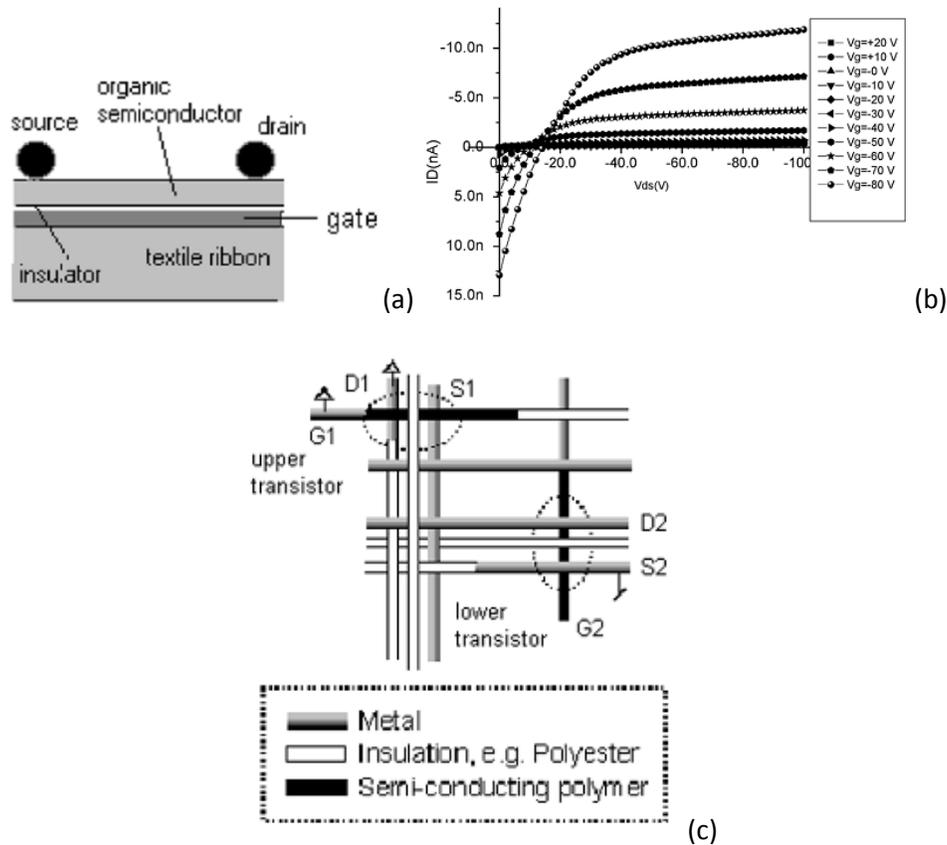


Figure 37 : (a) Schéma d'un transistor textile au-dessus d'un ruban (Mylar) (b) Les courbe de sortie du transistor dont la couche semi-conductrice est en pentacène déposée par l'évaporation thermique (c) Prototype de circuit électrique tissé en toile composé des fibres métalliques, isolantes et semi-conductrices [124]

Un an plus tard, Maurizio Maccioni et. al. ont développé un autre transistor fibreux en utilisant un fil métallique avec un revêtement isolant en polyimide [125]. L'intérêt de cet échantillon réside dans le fait que le dépôt de la couche semi-conductrice (pentacène) a été réalisé par évaporation en tournant le fil métallique autour de son axe pour avoir un revêtement homogène autour de la couche diélectrique (Figure 38a). Le dépôt des électrodes est réalisée par deux méthodes : par évaporation thermique pour déposer l'or ou la technique « soft lithographie » pour le polymère PEDOT:PSS (Figure 38b). La dernière méthode permet (par

rotation du fil sur la surface du timbre PDMS) de déposer des contacts sur toute la surface du fil et de réaliser facilement toute une série de contacts le long du fil en même temps. En utilisant la même architecture, ces derniers ont réalisé un transistor ambipolaire en utilisant une couche de pentacène et C60 (fullerène) en 2009 [126].

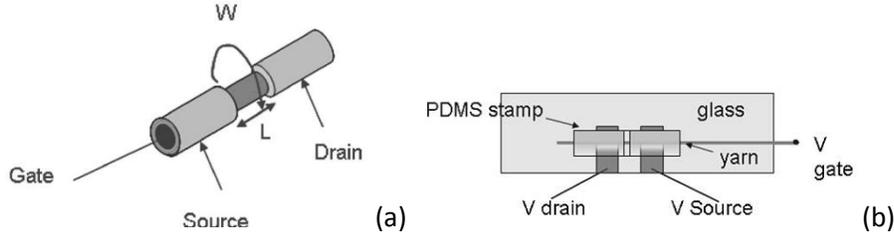


Figure 38 : (a) Schéma d'un transistor fibreux avec le revêtement isolant et semi-conducteur entièrement autour du fil métallique (b) Mise en place de électrodes par voie « soft lithographie » [125]

Les mêmes chercheurs ont mis en place un modèle analytique pour le transistor cylindrique en couche mince en 2007 [127]. Le courant entre le drain et la source, I_d , est calculé par les Equations 14 et 15 pour le régime linéaire et le régime de saturation respectivement.

$$I_{dlin} = \frac{2\pi\epsilon_i\mu}{L\ln\left(\frac{r_i}{r_g}\right)} \left[(V_g - V_t)(V_d - R_s I_d) - \frac{(V_d - R_s I_d)^2}{2} \right] \quad \text{Equation 14}$$

$$I_{dsat} = \frac{Z}{L} \mu C_i \left(\frac{V_g^2}{2} - V_t V_g \right) + \frac{Z}{L} \mu C_i \frac{V_p V_t}{2} + \frac{q\mu n_0 \pi}{L} \left(-V_p d_s r_i - V_p \frac{d_s^2}{2} - \frac{q N d_s^3 r_i}{6\epsilon_s} \right) \quad \text{Equation 15}$$

où ϵ_i [F/cm] la permittivité de la couche diélectrique, μ [cm²/V·s] la mobilité de charges, L [cm] la longueur de canal, r_i [m] la rayon de couche diélectrique, r_g [cm] la rayon de la grille, V_t [V] la tension de seuil, R_s [Ω] la résistance de contact, Z [cm] la largeur de canal étant égale à $2\pi r_i$, C_i [F/cm²] la capacité de la couche diélectrique, V_p [V] la tension de pincement, q [C] la charge élémentaire, n_0 [C/cm²] la densité de charge pour la couche uniforme, d_s [cm] l'épaisseur de la couche diélectrique, ϵ_s [F/cm] la permittivité de la couche semi-conductrice. La géométrie de transistor cylindrique en couche mince est présentée sur la Figure 39.

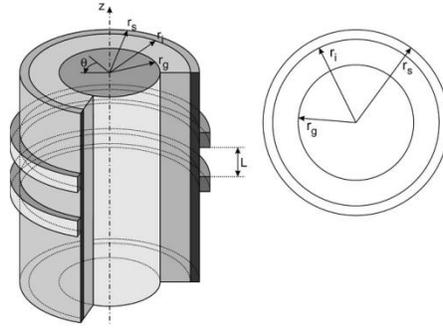


Figure 39 :Géométrie de transistor cylindrique en couche mince [127]

En supposant que n_0 est égale à la densité de dopage de semi-conducteur N , que l'épaisseur de la couche diélectrique est très faible $r_i \gg d_s$ et que la tension de seuil est égale à la tension de pincement $V_p = V_t$, l'Equation 15 peut s'écrire sous sa forme simplifiée (Equation 16) égale à l'Equation 10.

$$I_{dsat} = \frac{Z}{2L} \mu C_i (V_g - V_t)^2 \quad \text{Equation 16}$$

Dans le cas de ces transistors fibreux, la majorité des dépôts de matériaux, semi-conducteur et isolant, est réalisée soit par l'évaporation thermique soit par PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition). Il existe un seul exemple de transistor dont la couche semi-conductrice est déposée par voie liquide avec le dérivé de thiophène cependant sa caractérisation électrique n'a pas été publiée [124]. La technique de dépôt par évaporation thermique ou chimique nécessite un environnement sous vide, ce qui est difficilement compatible avec une fabrication industrielle en continu avec en plus un autre inconvénient : pour le dépôt par PECVD qui est réalisé à température élevée (supérieure à 300°C). Cette température élevée est difficilement supportable par les filaments polymères textiles. Les électrodes drain et source sont souvent réalisées par évaporation thermique avec un masque, ce qui est un inconvénient supplémentaire pour une fabrication en série. Afin d'obtenir un courant élevé, Maccioni et. al. ont déposé la couche semi-conductrice entièrement autour du fil métallique en augmentant la largeur du canal [125]. Cependant, ce dépôt nécessite de réaliser la rotation du fil autour de son axe, ce qui limite la longueur du substrat.

2.6.2. Transistors fibreux avec électrolyte

Pour éviter les inconvénients cités dans la section précédente, un transistor fibreux avec électrolyte a été étudié en 2006. Les chercheurs suédois ont publié un article concernant un

transistor électrochimique fibreux [128]. Ils ont enduit les monofilaments de Kevlar et de polyester de PEDOT:PSS (cinq à quelques centaines microns) afin d'obtenir un filament de canal et un filament de grille. Ces deux monofilaments se croisent avec un décalage spatial. Un gel électrolytique se situe entre les deux filaments créant ainsi le canal du transistor (Figure 40a). Puisque cette géométrie est symétrique, un de ces filaments peut présenter la grille et l'autre peut être utilisé comme le drain et la source à ces extrémités. La structure de transistor électrochimique fibreux est similaire à celle du transistor VECT (Figure 27b). Ce transistor électrochimique fonctionne parfaitement avec les tensions faibles et le rapport On/Off atteint 10^3 (Figure 40b). Les auteurs ont créé un circuit inverseur et un multiplexeur binaire avec deux lignes d'adresse et des lignes à quatre canaux (Figure 40 c et d). Puisque les diamètres des filaments varient de cinq à une centaine microns, ils sont trop fins pour être manipulés manuellement. Les filaments ne sont pas intégrés directement dans un tissu textile. Par conséquent, les filaments verticaux se trouvent en dessous des filaments horizontaux (Figure 40d). Cette architecture ne présente pas d'inter-croisements (typiques aux architectures textiles). Cependant cette méthode ouvre des perspectives très intéressantes susceptibles de rendre possible la création de circuits électroniques textiles [129].

La réalisation la plus récente de transistor fibreux a été publiée en 2009 par Mahiar Hamedi et al. Ils ont créé un transistor à effet de champ avec grille électrolytique [130]. La couche d'or de 100 nm est évaporée à travers un masque sur la fibre. L'écart drain-source donne la largeur de canal. La couche de poly(3-hexylthiophène) (P3HT) enduite au-dessus de cette fibre fait office de couche semi-conductrice. Cette fibre et une autre fibre conductrice se croisent perpendiculairement avec un écart spatial. Elles sont liées par un gel électrolyte (Figure 41a). Les auteurs ont essayé d'intégrer ce transistor dans un tulle (Figure 41b). La structure présente un effet transistor à effet de champ avec une vitesse de réaction entre 1 et 2 s. La couche P3HT est déposée par voie liquide, ce qui permet de réaliser une fabrication en continu. Par contre, les électrodes drain et source sont métallisées par évaporation sous vide.

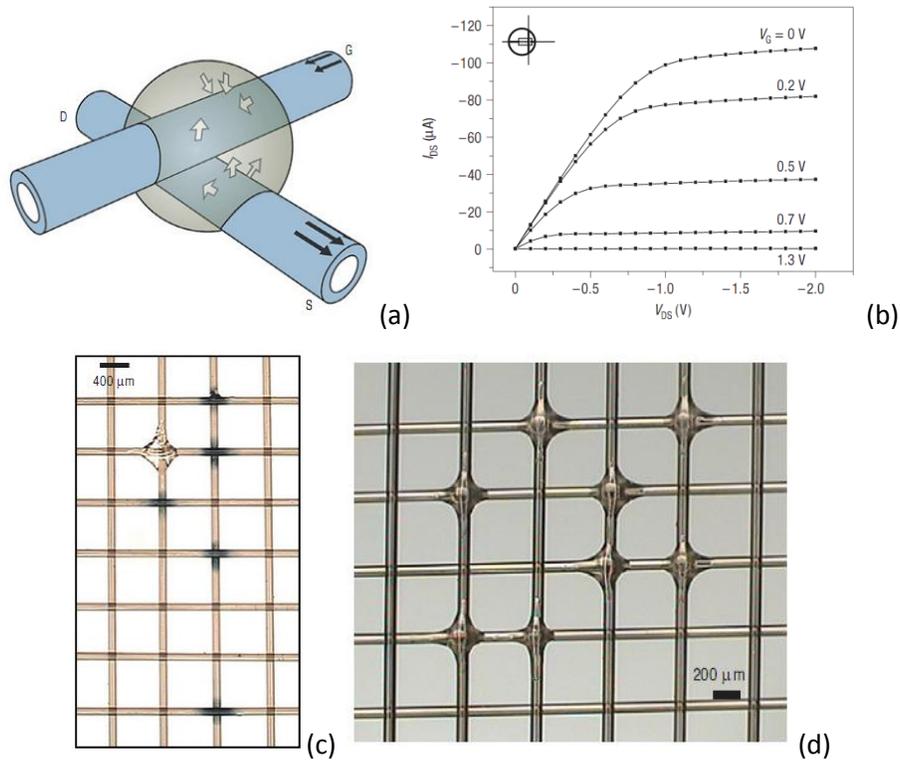


Figure 40 : (a) Géométrie symétrique d'un transistor électrochimique comprenant deux monofilaments se croisant avec un décalage spatial et un gel électrolytique. La flèche blanche représente le déplacement des cations et la flèche noire représente le déplacement des électrons (b) Caractérisation de courbe de sortie d'un transistor électrochimique fibreux avec 10 μm fibres pour le canal et la grille (c) Schéma d'un circuit inverseur et un multiplexeur binaire pour des transistors électrochimiques fabriqués par les filaments Kevlar avec revêtement PDOOT:PSS

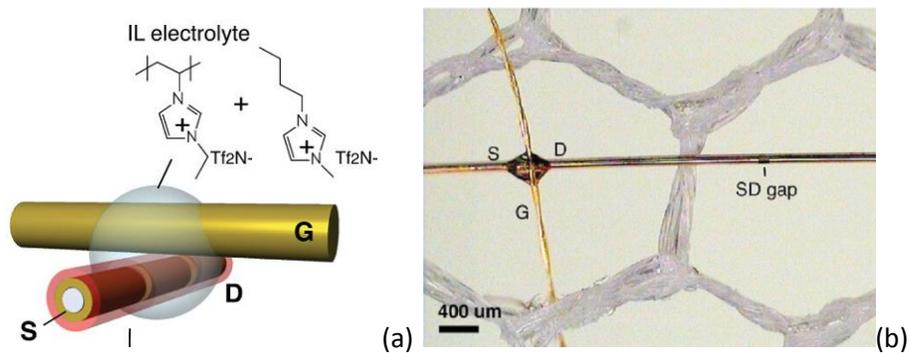


Figure 41 : (a) Transistor à un carrefour formé de fibres reliées par un électrolyte ionique liquide (b) Image microscopique qui montre un gros plan d'un transistor fibreux sur le côté gauche, et un écart de drain-source pré-patronné visible sur le côté droit de la fibre horizontale

3. Conclusion

Le textile intelligent est devenu un domaine de recherche très en vogue nécessitant un développement progressif de dispositifs électroniques souples à base de polymères. Les fibres conductrices et semi-conductrices ont pour but de faciliter la réalisation de ces dispositifs. Cependant, les dispositifs électroniques se situent à l'échelle nanométrique et les structures textiles (fibres, fils ou tissus) sont à l'échelle micro voire millimétrique. En général, il est difficile de trouver un compromis entre ces deux milieux (échelles). Actuellement, on insère directement les dispositifs électroniques dans un substrat textile en négligeant la compatibilité de ces deux matières. Par exemple, on peut coudre un fil métallique dans un vêtement afin de créer une électrode électrique en négligeant les propriétés d'élasticité et de la flexibilité du métal [131-132]. On ne peut cependant pas considérer ces structures comme des textiles intelligents. Le développement de transistors organiques depuis les années 1980 laisse apparaître la possibilité de créer des transistors fibreux compatibles avec les structures et les méthodes de fabrication textile. Il reste toutefois quelques problèmes concernant la méthodologie de la mise en œuvre des matériaux sur le substrat textile.

Chapitre II

Matériaux Etudiés et Méthode « Sol-Gel »

Ce chapitre est consacré à la description des matériaux inorganiques et organiques utilisés dans le cadre de cette thèse de doctorat afin de mettre en œuvre les dispositifs fibreux conducteurs et semi-conducteurs. Pour réaliser les fils conducteurs, les matériaux inorganiques transparents conducteurs sont déposés par la voie « sol-gel ». En parallèle, on utilise les matériaux organiques oligomères et polymères afin de réaliser les transistors à effet de champ et électrochimiques. Dans la première section, les matériaux inorganiques transparents conducteurs sont présentés. Ensuite, les matériaux organiques comprenant les oligomères et les polymères utilisés pour réaliser les transistors sont étudiés. La méthode de mise en œuvre de

couches inorganiques transparentes conductrices étant spécifique, cette partie aborde sa présentation.

1. Les oxydes transparents conducteurs, ITO (Indium d'oxyde dopé par étain)

Le premier rapport scientifique sur les OTC (oxydes transparents conducteurs) en films minces a été publié en 1907 par K. Badeker [133]. Il a déposé les couches minces d'oxydes de cadmium à l'intérieur d'une chambre à décharge luminescente. Ces couches étaient à la fois conductrices et transparentes. Depuis cette découverte, de nombreux matériaux de type OTC sont apparus : In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , CdSnO_2 , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), $\text{ZnO}:\text{Al}$ (AZO) etc. Les domaines d'application se sont multipliés : TFT-LCD, écran flexible, EMI/EMR bouclier, enduction d'anti-réfraction. Le grand intérêt de ces oxydes réside dans un bon compromis entre la transparence optique dans le visible et la conductivité électrique.

1.1. Caractéristiques des OTC

Un intérêt particulier est suscité par l'étude d'oxydes semi-conducteurs possédant la propriété d'être, sous forme de couches minces, transparents dans le visible (grand gap optique, >2.5 eV), tout en présentant un comportement de type métallique. Ils acquièrent, en effet, une conductivité de type métallique lorsqu'ils sont judicieusement dopés. Le dopage n'affecte pas la transparence dans le visible. En outre, le caractère métallique leur confère une réflectivité dans le domaine infrarouge [134]. La majorité de OTC sont de type-n, mais il existe également des OTC de type-p comme CuAlO_2 , CuGaO_2 , $\text{SrCu}_2\text{O}_2:\text{K}$ et $\text{AgInO}_2:\text{Sn}$ [135].

Les OTC de type-n, dont les porteurs majoritaires sont électrons, sont les plus anciens et par conséquent les plus étudiés et les plus utilisés. La conduction de ces oxydes provient de l'introduction de donneurs d'électrons ou de l'existence de lacunes d'oxygène. Ce sont donc des semi-conducteurs dégénérés avec un gap généralement compris entre 3 et 4 eV. Ils présentent à la fois une forte réflectivité dans l'infrarouge et une bonne transparence dans le visible. Leur conductivité peut être contrôlée dans un large intervalle de valeurs [136]. Leurs propriétés

électriques et optiques peuvent être améliorées si l'on maîtrise à la fois la composition, la cristallisation et le dopage.

1.1. Classification des OTC

La famille des OTC peut se diviser en trois types : binaires (In_2O_3 , SnO_2 , ZnO), ternaires (ZnSnO_3 , $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$) et multicomposants ($\text{ZnO-Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{GaInO}_3\text{-In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$, ZnO-SnO).

1.1.1. OTC Binaires

L'avantage d'utiliser un composé binaire est que la composition chimique est plus facile à contrôler par rapport aux ternaires et aux multicomposants. Les principaux composés binaires conducteurs élaborés sont : SnO_2 , In_2O_3 , ZnO et CdO , avec une concentration en électrons libres de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} . Ces électrons sont fournis par des atomes donneurs ou des atomes dopants (SnO_2). Ils peuvent également être engendrés par l'existence de lacunes d'oxygène (ITO). Depuis 1970, les résistivités minimales obtenues par différentes méthodes pour SnO_2 non dopé ou dopé et ITO sont restées inchangées : $3\text{-}5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ pour les films de SnO_2 dopés et $1\text{-}2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ pour les couches d'ITO (Figure 42).

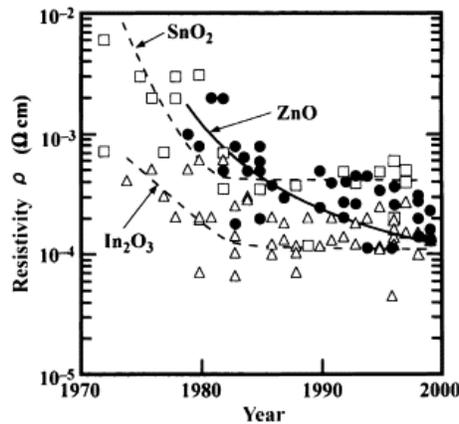


Figure 42 : Variation de la résistivité depuis 1970 des oxydes transparents conducteurs binaires non dopés et dopés : SnO_2 , In_2O_3 et ZnO [137]

1.1.2. OTC Ternaires

Le mélange de deux OTC binaires : ZnO , MgO , In_2O_3 , SnO_2 etc. en proportion appropriée peut donner naissance à un composé ternaire, comme Zn_2SnO_4 , MgIn_2O_4 , $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ etc., dont les propriétés physiques et optiques dépendent de la concentration. Cette nouvelle famille des OTC permet d'améliorer leur conductivité et la mise en œuvre par voie « sol-gel » [138] (Figure 43a).

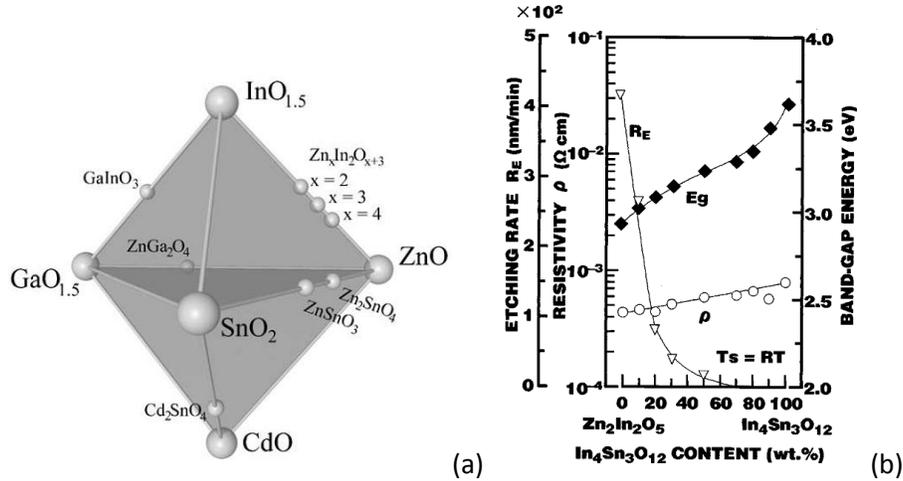


Figure 43 : (a) Schématique multidimensionnelle de la nouvelle stratégie de mise en œuvre des OCT ternaires par voie « sol-gel » afin d'améliorer leurs conductivités [138] (b) Résistivité (O) et vitesse de gravure R_E (∇) en fonction de la concentration de $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ dans les films de $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{-In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ [139]

1.1.3. OTC Multicomposants

Pour des applications spécifiques, où les propriétés des différents oxydes binaires ou ternaires ne sont pas satisfaisantes, de nouveaux OTC multicomposants ont été développés par combinaison d'oxydes ternaires comme : $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{-MgIn}_2\text{O}_4$, $\text{GaInO}_3\text{-Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ etc. (Figure 43a). La Figure 43b montre la variation de la résistivité et de la vitesse de gravure en fonction de la teneur de $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ dans $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{-In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ élaboré par la méthode de pulvérisation magnétron infrarouge à température ambiante [139].

1.2. Structure et propriétés de l'oxyde d'indium dopé à l'étain

$\text{In}_2\text{O}_3\text{:SnO}_2$

Parmi ces oxydes, l'oxyde d'indium dopé à l'étain, appelé communément ITO (Indium-Tin-Oxide) est le matériau le plus connu ; ses propriétés remarquables en tant qu'électrode métallique transparente dans le visible et réfléchissante dans l'infrarouge sont souvent citées comme références. Dans ce paragraphe, nous présentons les propriétés physiques de l'ITO, sa structure cristalline et sa structure de bandes électroniques.

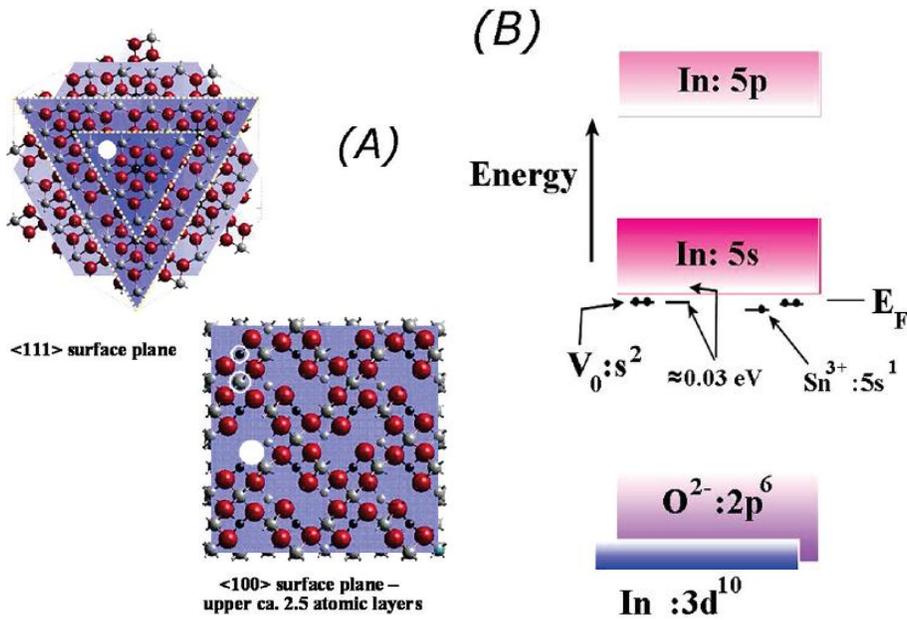


Figure 44 : (A) Structure cristallographique de In_2O_3 (bixbyite), les sites d'oxygènes possibles marqués en blanc (B) Structure de bande de ITO. Les orbitales occupées $\text{O}(2p)$ comprennent la bande de valence, alors les orbitales inoccupées $\text{In}(5s)$ comprennent la bande de conduction. Défauts d'oxygène ($\text{V}_0: \text{S}_2$) créent des niveaux d'état donateurs 0,03 eV en dessous du bord de bande de conduction et les états d'électrons riches en excès (Sn^{3+} et Sn^{2+}) introduisent de conductivité pour le réseau des oxydes d'indium [140]

La structure cubique de In_2O_3 est celle du minéral bixbyite $(\text{Fe},\text{Mn})_2\text{O}_3$. Elle peut être décrite comme une fluorine (CaF_2 , groupe d'espace $Fm\bar{3}m$) lacunaire. Avec un empilement d'indium identique à celui du calcium, l'empilement incomplet d'atomes d'oxygène qui occupent les trois quarts des positions anioniques de la fluorine est obtenu en enlevant deux anions dans le cube de coordination du cation (Figure 44a). Il en résulte une maille cristallographique plus grande ($Z=16$ unités formulaires) par rapport à la fluorine ($Z=4$). Avec deux sites différents occupés par l'indium : $\text{In}_1(8b)$ et $\text{In}_2(24d)$, les distances In-O sont : $\text{In}_1\text{-O}=2,19 \text{ \AA}$, $\text{In}_2\text{-O}=2,12, 2,19$ et $2,21 \text{ \AA}$. L'oxygène est situé en site 48e dans la notation de Wyckoff [141].

La bande interdite optique directe de films ITO est généralement supérieure à 3,75 eV même si une fourchette de valeurs de 3,5 à 4,06 eV a également été donnée dans la littérature. La bande de valence est constituée principalement des orbitales occupées $\text{O}(2p)$ et la bande de conduction des orbitales inoccupées $\text{In}(5s)$. Le niveau de Fermi est situé au milieu de la bande interdite pour le matériau non dopé. La conductivité électrique est introduit par le dopage d'étain (Sn/In rapport jusqu'à 1:10) et par extraction de l'oxygène interstitiel du réseau d'oxyde d'indium [140] créant des états riches en électrons à proximité ou au sein de la bande de conduction (Figure 44b). L'ajout de l'étain comme dopant, provoque la formation d'états

donneurs juste sous la bande de conduction. Suite à l'augmentation du dopage, ces états donneurs fusionnent éventuellement avec la bande de conduction à une densité critique, qui a été calculée à $2,3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ par Gupta et al [142]. Les résistivités atteignent 10^{-4} - $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ et la résistance en carré est moins de $15 \Omega \cdot \text{cm}^2$ [143].

1.3. Techniques de dépôts des films minces d'OTC

L'intérêt de l'utilisation de films minces d'OTC a joué un rôle déterminant dans le développement des techniques de dépôt de couches minces cristallisées. Celles-ci nécessitent généralement des fortes températures ou un grand apport d'énergie. Nous allons présenter quelques techniques de dépôt parmi les plus utilisées.

1.3.1. CVD (Chemical Vapor Deposition)

Cette technique consiste à faire circuler un gaz réactif dans une enceinte, à l'intérieur de laquelle repose le substrat porté à haute température. Les molécules du mélange gazeux vont réagir puis se déposer et être piégées sur le substrat. Cette technique permet d'obtenir des couches d'épaisseurs variables sur des matériaux isolants ou conducteurs. Les principales limitations de cette technique sont la déformation du substrat due au gradient thermique, la diffusion d'impuretés provenant du substrat et une demande en énergie assez importante pour le traitement thermique.

1.3.2. Pulvérisation (Sputtering)

On peut distinguer deux types de méthodes selon la nature électrique du matériau à déposer. Dans le cas d'un échantillon conducteur, on injecte un gaz (argon) entre deux plaques polarisées en courant continu. Sous cette polarisation le gaz va s'ioniser et pulvériser le conducteur placé sur la cathode. Les atomes éjectés vont se déposer sur l'anode où est placé le substrat et constituer ainsi le dépôt. Dans le cas d'un isolant, la décharge sera créée en courant alternatif (radio fréquence).

Cette technique permet d'obtenir des films conducteurs à des températures de substrats relativement basses. L'inconvénient de cette méthode est la distribution inhomogène de la résistivité sur la surface de dépôt. C'est un problème important pour le traitement de grandes surfaces.

1.3.3. Pyrolyse

Le matériau à déposer (présent dans un liquide) est entraîné sous forme de brouillard par un gaz neutre sous haute pression et pulvérisé à travers une buse sur le substrat chauffé. Les principales limitations de cette méthode sont les petites surfaces de dépôt uniforme et la rugosité en surface.

1.3.4. Evaporation sous vide

Un faisceau d'électrons (Electron Beam) ou un faisceau LASER est focalisé sur le matériau à évaporer. Celui-ci émet alors des atomes vers le substrat. Les gaz présents dans l'enceinte peuvent avoir une action pendant le temps de vol. Si l'action est volontaire, on effectue une évaporation réactive. Dans les autres cas, le libre parcours moyen est inversement proportionnel à la pression. Il faut alors effectuer l'évaporation sous le meilleur vide possible, afin que les molécules arrivant sur le substrat n'aient subi aucune interaction.

2. Les matériaux organiques conducteurs et semi-conducteurs

Les matériaux organiques utilisés dans le cadre de cette thèse sont classés en deux parties : matériaux organiques conducteurs et semi-conducteurs. Parmi les matériaux semi-conducteurs, il y a deux sous-types: oligomères et polymères.

2.1. Matériaux organiques conducteurs

Le polymère conducteur utilisé est le PEDOT (Figure 2), qui est un dérivé de polythiophène. Ayant la conductivité élevée (300 S/cm), le PEDOT est presque transparent sous forme de couche mince. Il est en même temps stable à l'état oxydé. Normalement, le polythiophène n'est pas soluble dans l'eau, ce qui empêche des applications d'enduction. Durant les années 80, les scientifiques de la société « Bayer AG » ont initialement développé une forme soluble de PEDOT [144]. Le problème de solubilité a été résolu en utilisant un polyélectrolyte soluble dans l'eau, le PSS (poly(styrene sulfonic acid)), comme le dopant pendant la polymérisation du PEDOT (Figure 45a). Cette combinaison entraîne un système polyélectrolyte soluble dans l'eau. Ainsi, il est possible de former un film ayant une conductivité élevée (10 S/cm), une bonne transparence à

lumière visible et une excellente stabilité. Le film de PEDOT:PSS peut être chauffé à 100°C pendant plus de 1000 heures sans changer significativement de conductivité.

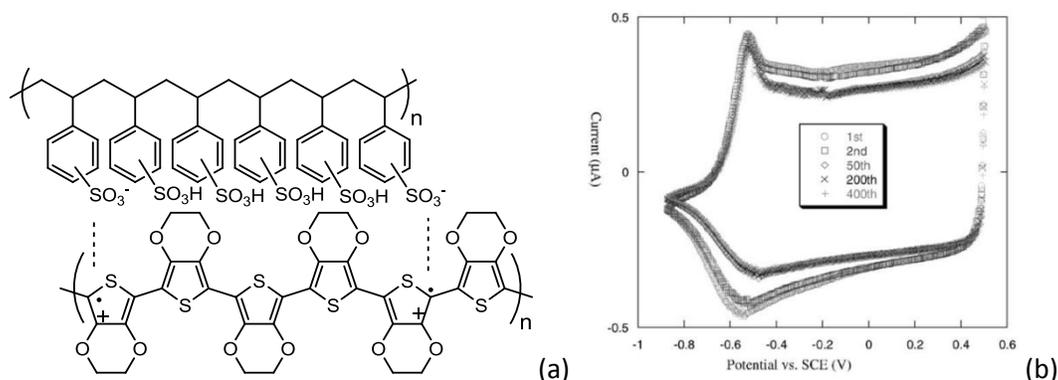


Figure 45 : a) PEDOT:PSS (BAYTRON P) b) Voltamétrie cyclique à 100 mV s⁻¹ de couches PEDOT:PSS [145]

Le polymère conducteur PEDOT:PSS est initialement dans un état oxydé. Il peut être réduit électrochimiquement. On peut déterminer les valeurs de potentiel d'oxydation et de réduction de PEDOT:PSS par une mesure de voltamétrie cyclique, cette dernière est de l'ordre de -0.4 ~ -0.6V (Figure 45b) [145-146].

Le PEDOT:PSS utilisé dans le cadre de cette thèse de doctorat est fourni par la société H.C. Starck sous une forme de produit commercial « CLEVIOS™ F CPP 105 D » qui est un produit de génération suivante de « Baytron ». Ses propriétés sont résumées dans le Tableau 1. La température de séchage proposée est de 70-80°C. Pour avoir une meilleure conductivité, un recuit à 120°C est conseillé.

Tableau 1 : Propriétés de produit commercial CLEVIOS™ F CPP 105 D [147]

	min	max	unité
Caractéristiques physiques			
Viscosité	10	50	mPas à 20°C 100 sec ⁻¹
Contenance de solide	1.0	1.4	%
Résistivité superficielle (4 points mesure)			
Film mouillé d'épaisseur 6µm		7000	Ω/□
Film mouillé d'épaisseur 18µm		2000	Ω/□
Valeur de PH	2.6	3.0	
Densité		0.909	g/cm ³

2.2. Matériaux organiques semi-conducteurs

2.2.1. Structure et propriétés d'oligomère semi-conducteur

Le matériau oligomère utilisé dans la cadre de nos travaux de recherche est le pentacène. C'est une molécule d'hydrocarbure aromatique polycyclique composée de cinq anneaux de benzène fusionnés linéairement (Figure 6). Le pentacène est l'un des semi-conducteurs organiques le plus utilisé. C'est une molécule en forme de bâtonnet dont l'un des trois axes est nettement plus long que les deux autres. Pour une molécule comme le pentacène, le transport de charges à travers le film semi-conducteur dépend fortement non seulement du recouvrement des orbitales π dans la direction de l'axe le plus long de la molécule (transport de charges intra-chaîne), mais aussi de l'interaction entre les orbitales π de deux molécules proches (transport de charges entre la chaîne). Par conséquent, les propriétés de porteur de charges des transports, en particulier la mobilité, sont fortement influencées par les propriétés structurales morphologiques du film formé après le dépôt. Selon l'état de l'art, le pentacène est le semi-conducteur organique qui a donné les meilleures performances en termes de stabilité et de mobilité. Des mobilités de $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ont été enregistrées dans les films polycristallins en pentacène, tandis que les mobilités encore plus élevées, jusqu'à $30 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, ont été mesurées pour les pentacènes monocristaux [148-149]. Il est caractérisé par un gap à large bande (comme la plupart de semi-conducteurs organiques) autour de 2,2 eV. Le pentacène a une énergie d'ionisation (qui correspond au niveau d'énergie HOMO) aux alentours de 5,2 eV et une affinité électronique (niveau LUMO) d'environ 3 eV. Cela signifie qu'il présente une barrière très basse pour l'injection des trous, mais une barrière élevée pour les électrons injectés par une électrode métallisée or. C'est la raison pour laquelle il est généralement employé comme semi-conducteur de type p dans la plupart d'applications de l'électronique organique.

2.2.2. Structure et propriétés de polymère semi-conducteur

Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi un dérivé de polythiophène, poly(3-hexylthiophène) régiorégulier (P3HT RR), souvent étudié et utilisé comme le polymère semi-conducteur (Figure 5). L'avantage principal de l'utilisation de P3HT RR réside dans sa solubilité, ce qui permet de mettre en place des couches semi-conductrices par voie liquide.

Le P3HT se présente sous deux formes que l'on appelle P3HT aléatoire ou P3HT régiorégulier (P3HT RR) suivant que la chaîne latérale en alkyl sur le cycle thiophène est greffée de manière aléatoire ou ordonnée le long de la chaîne macromoléculaire. Il existe deux voies selon McCullough [150] et Rieke [151], pour la synthèse du P3HT RR. Les deux méthodes catalytiques sont basées sur la substitution régiosélective de monomères de type alkylthiophènes.

Le taux de régiorégularité de P3HT influence fortement les propriétés de transistor et notamment la mobilité des charges (Figure 46a). D'une part, le taux de régiorégularité influe sur la capacité de polymère à s'ordonner, c'est-à-dire à cristalliser dans les trois dimensions. D'autre part, il agit sur l'orientation des cristaux par rapport au substrat. Cette cristallisation s'effectue dans une direction par empilement π (mises face à face des groupements cycliques conjugués) et dans une autre direction par interdigitation des groupements latéraux alkyls (Figure 46b).

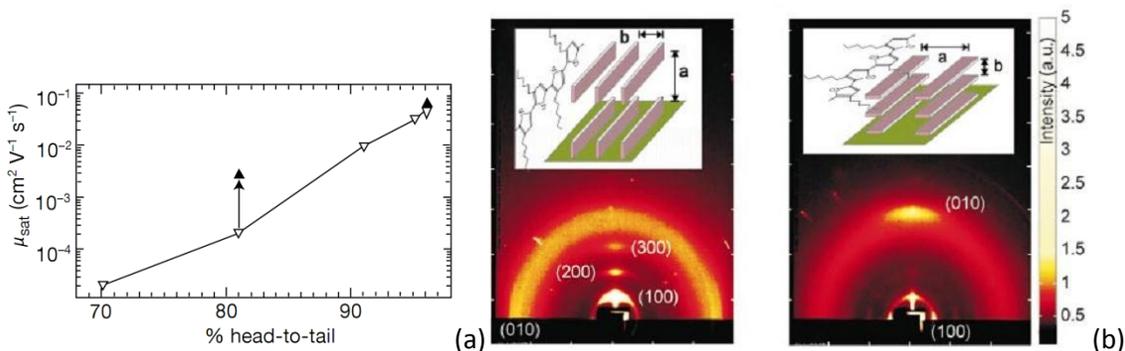


Figure 46 : a) Evolution de la mobilité du P3HT RR en fonction du taux de régiorégularité b) Deux différentes orientations des cristaux de P3HT RR par rapport au substrat [152]

De manière générale, un faible taux de régiorégularité va induire des angles de rotations entre les groupements thiophènes le long de la chaîne macromoléculaire et va rendre la cristallisation plus difficile. Il a été prouvé expérimentalement que le transport polaronique dans le cas du P3HT ordonné ne doit pas être considéré comme confiné sur une chaîne macromoléculaire seule. Cependant ce transport doit être considéré en termes d'interaction interchaîne et de délocalisation le long des structures 2D formées par empilement π . La conséquence est une plus grande facilité de transport des charges et une meilleure mobilité. De même, la nature du solvant [153], les recuits [154], la taille des groupements latéraux [155] ont un effet non négligeable sur la façon dont le polymère va s'ordonner, et au final sur la mobilité des charges.

3. La voie « sol-gel » et son intérêt pour les textiles

La voie « sol-gel » est une technique « douce » de dépôt partant d'une phase liquide ou quasi-liquide (gel). Elle est souvent utilisée dans le domaine de la fonctionnalisation des textiles [156].

3.1. Enduction par voie liquide

Parmi les nombreuses techniques disponibles pour le dépôt d'une solution, seules trois ont jusqu'à présent permis l'élaboration de couches minces avec un contrôle adéquat de l'épaisseur déposée. Les plus connues sont le trempage-tirage (appelé aussi dip-coating) et l'enduction centrifuge (appelée aussi spin-coating). Récemment, une troisième technique a été mise au point et baptisée enduction laminaire (laminar flow coating). Ces trois techniques sont utilisées à températures et pressions ordinaires et permettent d'obtenir des films homogènes dont l'épaisseur est contrôlée en faisant varier la vitesse de dépôt [157] (Figure 48).

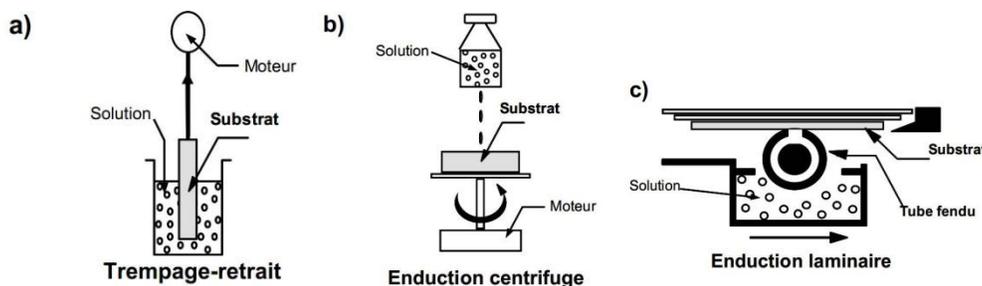


Figure 47: Méthodes de dépôt de couches minces par voie liquide : a) trempage retrait (dip-coating), b) enduction centrifuge (spin-coating), c) enduction laminaire (laminar flow coating) [157]

3.2. Procédé sol-gel

Le procédé sol-gel consiste en l'hydrolyse et la condensation de précurseurs chimiques [158]. Le mot « sol » décrit la dispersion de particules très fines dans un liquide. Il est formé d'une solution contenant les précurseurs (Figure 48a) et un solvant (Figure 48b). Lorsque la viscosité d'un sol augmente suffisamment, habituellement par perte partielle de sa phase liquide, le sol devient un matériau semi-rigide appelé « gel ». Le gel est un réseau interconnecté avec des pores de dimension submicronique et des chaînes polymérisées dont la longueur moyenne est supérieure au micron. Dans l'étape de gélification, les particules forment un réseau contenant une phase liquide interstitielle dans sa maille (Figure 48c). Ensuite, un séchage permet d'éliminer de la phase interstitielle du gel. L'influence profonde sur la texture de gel initial a lieu

durant cette phase. La diminution de volume du réseau de particules conduit à une modification de la texture, avec une amélioration spectaculaire des propriétés mécaniques. Après une durée de séchage, le gel devient progressivement un solide poreux (Figure 48d). Les conditions de séchage sont critiques pour obtenir des gels homogènes, car la diminution de volume induit des forces de fracture et conduit à des craquelures dans le film. Un traitement thermique ultérieur (recuit) du gel à des températures plus élevées réduit substantiellement le nombre de pores. Cette étape sert à cristalliser et densifier les matériaux inorganiques. Pendant ce traitement thermique, des espèces volatiles finissent d'être éliminées avant la fermeture des pores. Finalement, les films d'OTC cristallisent et deviennent conducteurs (Figure 48e).

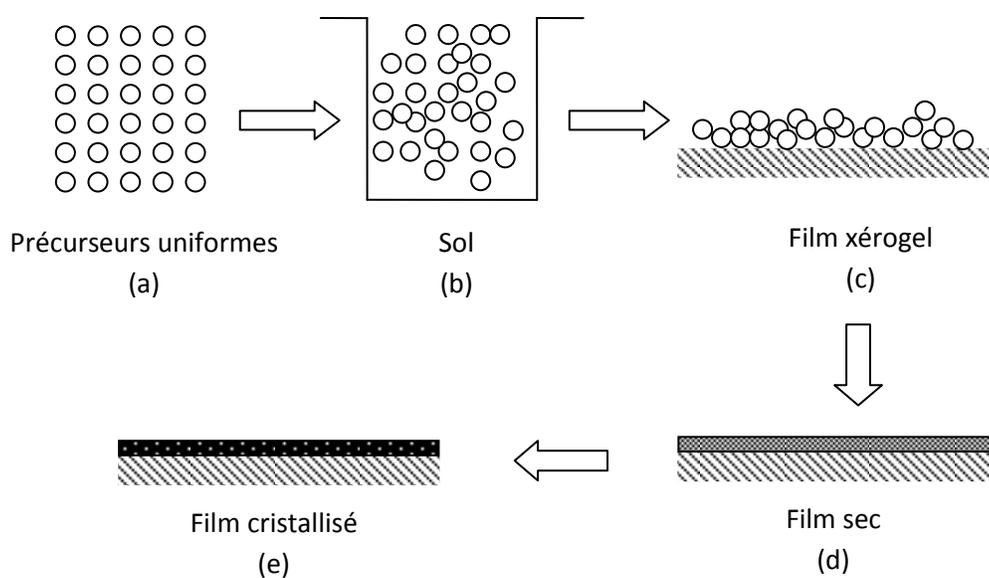


Figure 48 : Schéma de procédé « sol-gel »

3.3. Réactions mises en jeu

Les réactions mises en jeu pour l'élaboration du réseau inorganique du précurseur métallique sont l'hydrolyse et la condensation. La réaction d'hydrolyse est la suivante pour le cas où le précurseur est un sel MX.



Equation 17



où M est le cation métallique et X le contre-ion associé ($X = Cl^-, NO_3^-, F^-, CN^- \dots$)

Pour le cas où le précurseur est un alcoxyde $M(OR)_n$, la réaction se présente par l'équation suivante :

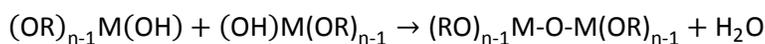


Equation 18

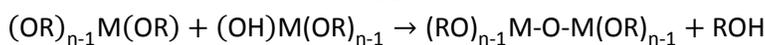


où R est un groupement alkyle.

Ces réactions engendrent la formation sur le métal de groupements hydroxyles fortement réactifs pouvant condenser :



ou



Equation 19

3.4. Intérêt de l'enduction liquide inorganique par voie sol-gel pour les textiles

Il y a plusieurs raisons qui justifient l'utilisation et l'intérêt de l'enduction « sol-gel » pour les solutions inorganiques dans le but de fonctionnaliser les textiles :

- Les sols à base de silice modifiées et d'autres oxydes métalliques des particules de diamètre inférieur à 50nm (« nanosols ») forment les couches d'oxyde transparentes sur les textiles avec une bonne adhérence.
- Ces couches d'oxyde sont stables vis-à-vis de la lumière, de la chaleur et des attaques chimiques ou microbiennes.
- Les couches de ce genre apportent une amélioration des propriétés mécaniques (par exemple une résistance mécanique élevée, une usure et résistance à l'abrasion).
- Les revêtements d'oxyde peuvent agir comme transporteurs pour les additifs fonctionnels intégrés. Par exemple les composés organiques, inorganiques ou biologiques, car il est relativement facile de contrôler la porosité et le degré d'immobilisation de ces composés embarqués.

- Les revêtements peuvent être préparés à température ambiante et pression normale dans les systèmes classiques d'enduction utilisés pour le finissage textile. Également, les procédés ordinaires comme trempage ou pulvérisation peuvent être utilisés.

4. Conclusion

Nous venons de présenter les matériaux inorganiques et organiques utilisés dans ce travail. En particulier, le procédé de « sol-gel » est présenté dans ce chapitre. Dans le chapitre suivant, les techniques de mise en place des matériaux seront étudiées, et les techniques de mesure des caractéristiques morphologiques et électriques seront présentées.

Chapitre III

Outils de Réalisation et d'Analyse des Dispositifs : Fils Conducteurs et Transistors Organiques Fibreux

Dans ce chapitre, les techniques expérimentales qui nous ont permis la fabrication des dispositifs sont présentées. Nous avons réalisé, au cours de ce travail, des fils conducteurs par voie trempage-tirage et des transistors fibreux. Pour réaliser les fils conducteurs par voie trempage-tirage, un montage expérimental a été réalisé dans notre laboratoire. De plus, pour réaliser les transistors fibreux, les techniques de PECVD et l'évaporation par effet Joule sont utilisées. Nous allons dans un premier temps décrire les techniques de réalisation des dispositifs. Ensuite nous aborderons les méthodes d'analyse et de caractérisation de ces dispositifs.

1. Enduction sol-gel et enduction semi-conducteur polymère

1.1. Appareil de dépôt sur échantillons

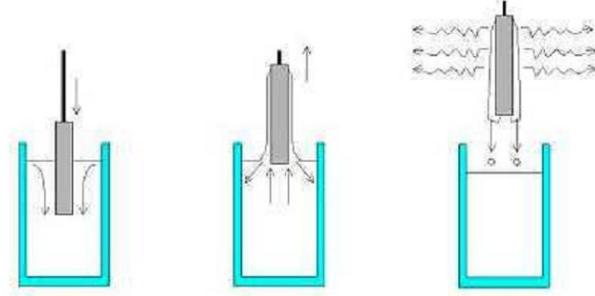


Figure 49 : Technique de dépôt par trempage-tirage

La Figure 49 illustre la méthode de dépôt par trempage-tirage. Un substrat est immergé dans une solution contenant le matériau à déposer. Il est ensuite tiré de la solution avec une vitesse contrôlée dans des conditions stables de température et d'atmosphère (humidité). Dans la mesure où le procédé est stabilisé, il est possible d'obtenir des dépôts homogènes et d'épaisseurs contrôlées sur de grandes surfaces. Si la vitesse de tirage est suffisamment grande pour que le cisaillement au niveau du ménisque entre la surface de la solution et le substrat soit dans le régime newtonien, l'épaisseur du dépôt, h , peut être décrite par l'équation de Landau-Levich [159]:

$$h = 0,94 \frac{(\eta V)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad \text{Equation 20}$$

où η [Pa·s] est la viscosité de la solution, V [m/s] la vitesse de tirage, γ_{LV} [mN/m] la tension de surface liquide-vapeur, ρ [g/cm³] la densité du liquide et g la constante de gravitation.

A la surface de la solution, le substrat en mouvement entraîne avec lui une partie de la solution et il y a formation d'un ménisque (Figure 50a). Le processus de formation de la couche « sol-gel » ou polymère se situe principalement à ce niveau [160]. Au pied du ménisque, il existe une frontière (point de stagnation S, Figure 50b) qui délimite le volume de la solution qui va être entraînée avec le substrat et la solution qui va retourner dans le bain de trempage. Dans le volume du ménisque, le polymère va progressivement se concentrer sous l'effet de l'évaporation du solvant, puis former un film sur le substrat. Lorsque le processus est stable, il

existe un équilibre entre la solution emportée par le substrat et la vitesse d'évaporation du solvant et il est alors possible d'obtenir un film d'épaisseur homogène.

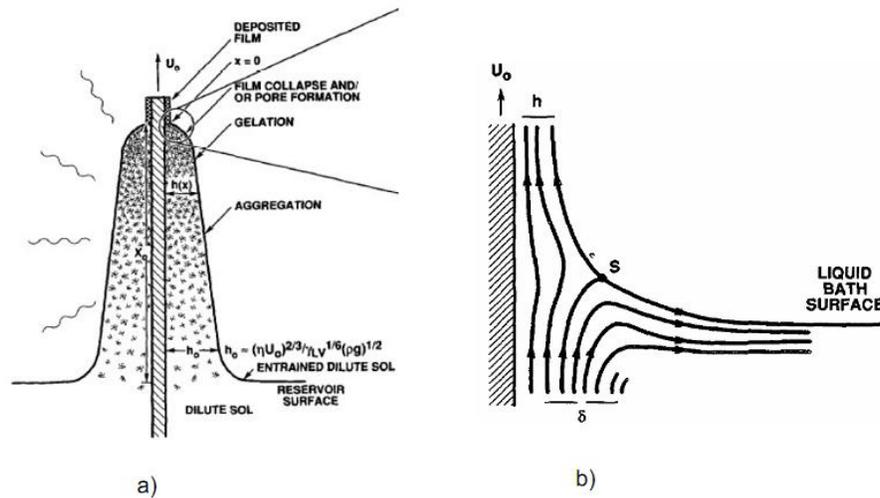


Figure 50 a) Processus mis en jeu au niveau du ménisque b) Point de stagnation (S) au pied du ménisque [160]

Une première partie de notre travail a été consacrée au développement d'un appareil de dépôt par trempage-tirage. Une photo de l'appareil réalisé est présentée sur la Figure 51.



Figure 51 : L'appareil de dépôt par trempage-tirage (dip-coating)

Cet appareil est composé de trois parties : un système d'entraînement avec deux moteurs piloté par une console (Newport ESP3000 Motion Controller), un four tubulaire programmable (Nabertherm) et un ordinateur pour piloter la console par un programme écrit sur le logiciel « LabView » de National Instruments. La zone de dépôt est fermée pour éviter que le flux d'air de la salle blanche ne vienne perturber le dépôt. Grâce aux moteurs pilotés par ordinateur, la

vitesse de tirage peut être contrôlée de 1 $\mu\text{m/s}$ à plusieurs cm/s . Le four tubulaire est utilisé pour sécher l'échantillon après le dépôt. La température et la durée de chauffage peuvent être programmées. Le dépôt et le chauffage peuvent être effectués plusieurs fois automatiquement en cas de besoin.

1.2. Ligne d'enduction continue

Dans un deuxième volet, une ligne d'enduction continue a été réalisée au laboratoire GEMTEX (Figure 52). Deux moteurs sans balais (Crouzet 80 149 605) avec une bobine pour chaque moteur sont installés pour entraîner les fils destinés à l'enduction. Un tensiomètre (Tensometric STAK 1321) sert à mesurer la tension du fil. Un bain-marie (Raypa® AR1614) est utilisé pour maintenir la température de solution d'enduction. Un pot d'enduction en acier est utilisé pour contenir la solution d'enduction se trouvant dans le bain-marie. Un four tubulaire est installé pour sécher le fil enduit. Un capteur de température (Crouzet 89 750 153) est inséré dans la solution afin de mesurer la température.

Les deux moteurs sont contrôlés par une carte microcontrôleur « Millenium II+ » pilotée par un logiciel autonome. Les mesures issues du capteur de température et du tensiomètre sont affichées. Le fil est déposé sur deux bobines. Il traverse le pot d'enduction qui se trouve dans le bain-marie et traverse ensuite le four tubulaire pour sécher la couche d'enduction. La trajectoire du fil est déterminée par des poulies mobiles.

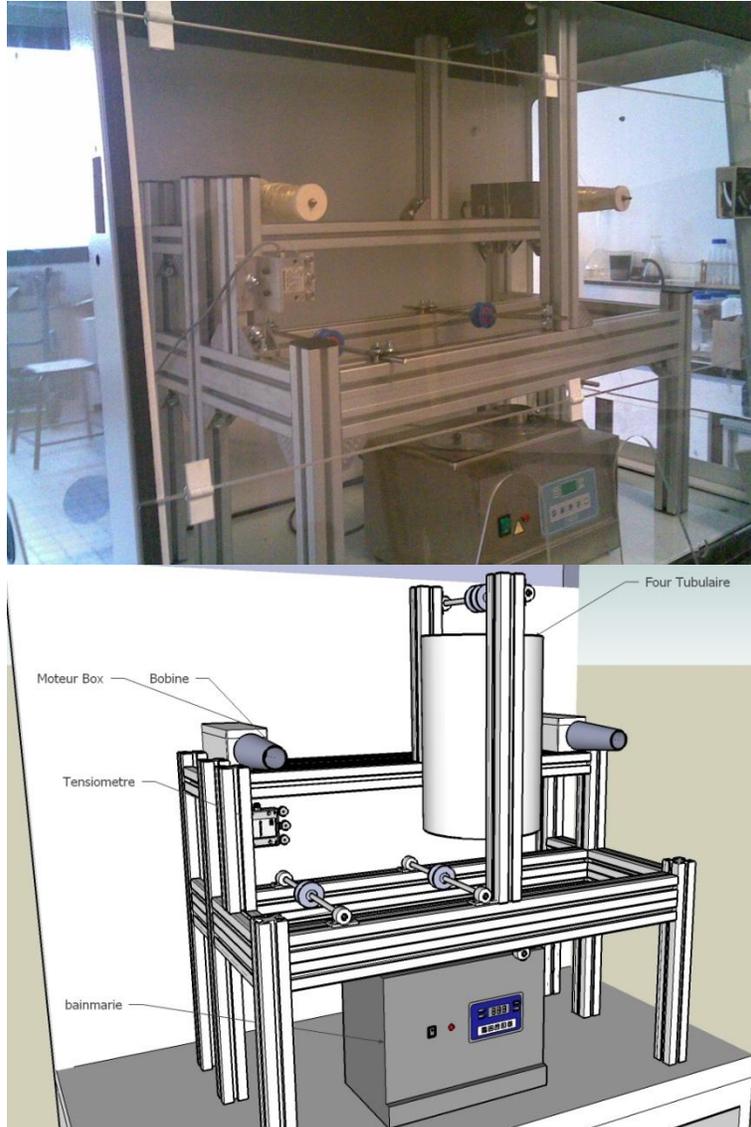


Figure 52 : Schéma du montage de ligne d'enduction continue

2. Dépôt de couche silice par la technique PECVD

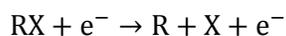
La technique PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) est utilisée pour déposer une couche de silice autour du fil en inox. Le PECVD est une méthode qui permet de réaliser des dépôts solides à partir d'un précurseur gazeux et d'une réaction chimique assistée par une décharge électrique. Le principal avantage du PECVD par rapport au CVD (Chemical Vapor Deposition) est la possibilité de déposer des couches sur des substrats qui sont à des températures relativement basses (en général inférieures à 300°C). Sa limitation principale réside dans la difficulté de déposer des matériaux purs. Comme la température des substrats est

relativement basse, on n'arrive pas à désorber les gaz produits par la réaction. Ces derniers se trouvent donc incorporés dans la couche. Par ailleurs, l'interaction du plasma avec les substrats peut conduire à des inhomogénéités sur des pièces de géométrie complexe. On peut par exemple avoir des phénomènes de décharges électriques sur des pointes, ce qui aura pour effet de faire disparaître les couches déposées en ces endroits, ou d'empêcher leur dépôt.

2.1. Mécanismes chimiques et physiques du PECVD

Le PECVD est un processus chimique très complexe. Il se crée, dans le plasma, une grande variété d'espèces chimiques, de radicaux libres, d'ions positifs et négatifs, d'atomes énergétiques, de métastables et d'électrons, qui réagissent ensemble, et également avec la surface du substrat où ils entraînent des modifications chimiques. Par une décharge électrique (Plasma) de même type que celui de la pulvérisation, les électrons libres du gaz deviennent énergétiques et sont animés de mouvements oscillatoires. Ce plasma est à haute fréquence (HF), car le dépôt de couches isolantes sur le substrat entraînerait l'arrêt de la décharge si celle-ci se produisait en courant continu (DC).

Le phénomène le plus caractéristique du PECVD est la dissociation dans la décharge de réactants qui sont normalement stables et non réactifs à température ambiante. Le mécanisme principal de dissociation est dû aux collisions avec les électrons énergétiques du plasma :



Le PECVD peut être considéré comme un dépôt de type CVD réalisé avec des radicaux libres créés dans une décharge électrique. La formation d'une couche se réalise par adsorption de ces espèces sur la surface du substrat puis de la couche, liaison chimique avec des atomes de la surface, et désorption des sous-produits de la réaction de surface [161] (Figure 53a).

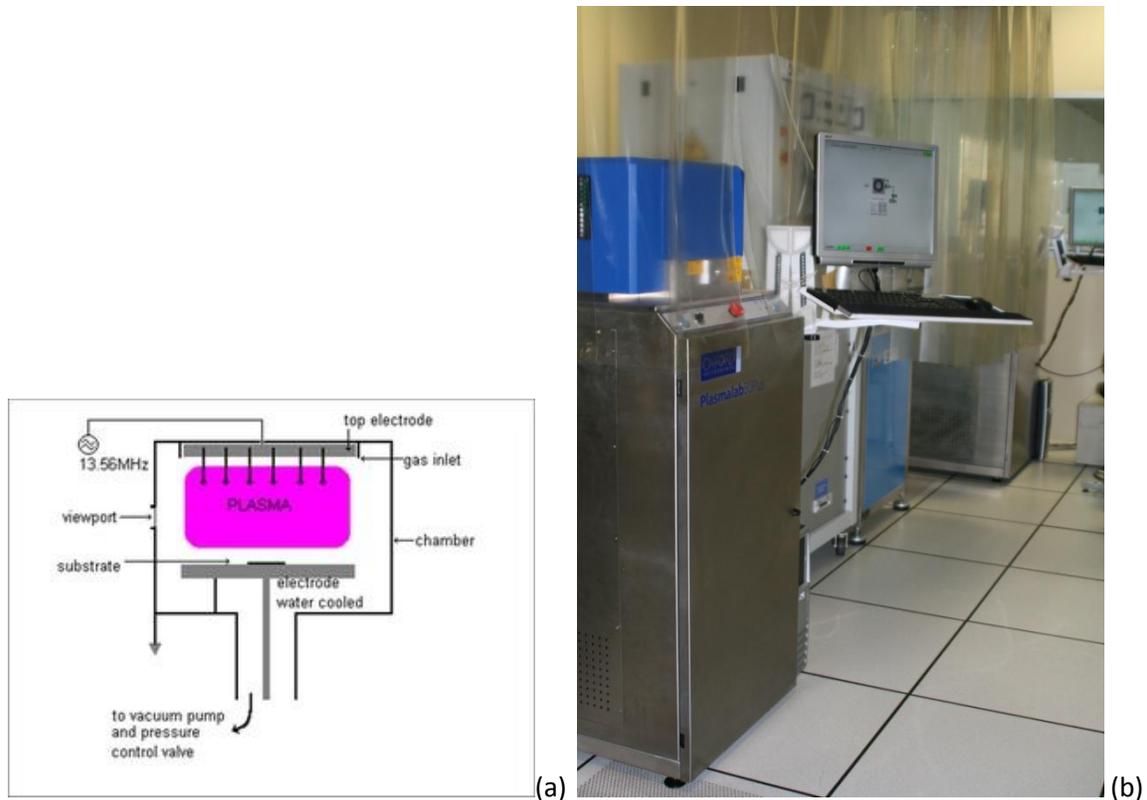


Figure 53 : a) Schéma de mécanisme du PECVD b) Photographie du bâti de PECVD dans la salle blanche (PLASMALAB 80plus OXFORD)

2.2. Les paramètres de dépôt utilisés

Le bâti utilisé pour déposer la silice est un modèle « PLASMALAB 80plus OXFORD » (Figure 53b). Le système est équipé de deux générateurs : HF (haute fréquence) 13,56 MHz et BF 50 à 400 kHz (basse fréquence). Ce bâti peut déposer de l'oxyde, du nitrure et de l'oxynitrure de silicium. Les gaz disponibles sont SiH_4 5% dans N_2 - NH_3 - N_2O - N_2 -He ainsi que CF_4 à 20% O_2 et O_2 . La température de dépôt est de 100 à 340°C. La vitesse de dépôt peut être contrôlée de 100 à 710 Å/min.

Les gaz utilisés pour les dépôts de silice sont le silane (dilué dans l'azote), 5% SiH_4 /95% N_2 150 sccm, et le protoxyde d'azote, N_2O 700 sccm. La pression à l'intérieur de l'enceinte est de 1Torr, la puissance R.F. de 20 Watts à la fréquence de 13,56 MHz et la température de 300°C.

3. Réalisation des électrodes de source et drain

Les électrodes de source et de drain sont réalisées par métallisation. Il s'agit d'un dépôt de film fin pouvant aller de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres.

La technique de dépôt la mieux adaptée à notre réalisation est l'évaporation sous vide. En effet, celle-ci donne un dépôt directionnel, ce qui facilite l'étape du lift-off. La technique d'évaporation thermique est très simple et consiste simplement à chauffer un matériau qui, vaporisé, va se condenser sur le substrat (Figure 54a).

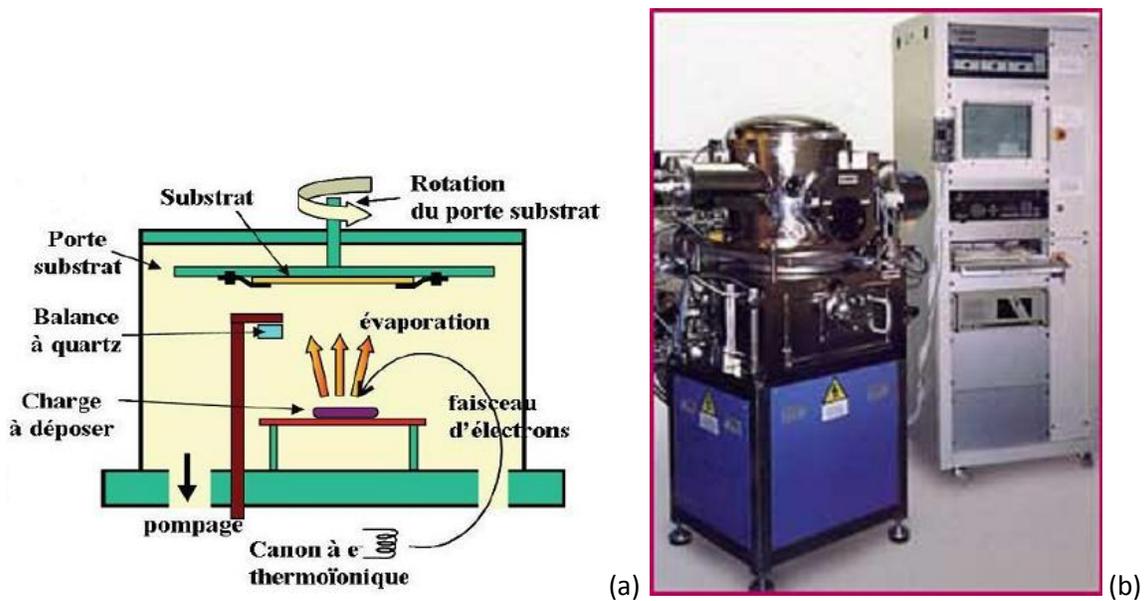


Figure 54 : a) Schéma de principe d'un bâti de métallisation par évaporation sous vide b) Photographie du bâti de métallisation par évaporation

Dans notre cas, le métal (or) à déposer est rendu dans sa phase liquide par bombardement électronique. Des électrons sont émis par effet thermoélectronique à partir d'un filament de tungstène chauffé et attirés vers la cible, par une différence de potentiel de 10 kV. De plus, la trajectoire des électrons est courbée à 270° depuis le canon jusqu'à la cible. Cela permet d'éviter que le filament du canon ne soit exposé au flux métallique. Le substrat étant à une température moins élevée, le métal vaporisé va venir se condenser sur celui-ci.

Afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées (très faible variation d'épaisseur), le substrat est mis en rotation perpendiculairement au flux métallique. Le bâti utilisé pour cette étude est un modèle PLASSYS MEB 550S dont la photographie est présentée Figure 54b. Ce

modèle possède également un canon à argon qui permet un décapage de la surface à métalliser juste avant le dépôt pour améliorer l'adhérence du métal déposé.

4. Evaporation de semi-conducteur oligomère

Les dépôts de matériau semi-conducteur (pentacène), par évaporation sous vide sont réalisés dans un bâti dédié à ce type d'application. Dans notre cas, celui-ci est placé dans une boîte à gants sous atmosphère contrôlée (inférieure à 0,1 ppm O₂ et H₂O). Les sources sont toutes indépendantes et permettent si besoin est le dépôt successif de différents matériaux organiques au cours d'un même cycle. A l'aide d'une pompe primaire (pompe à palettes ou pompe sèche) et d'une pompe secondaire (pompe turbo moléculaire) un vide de l'ordre de 10⁻⁶-10⁻⁷ Torr est atteint. Une fois le vide atteint, la nacelle est parcourue par un courant électrique. Cette opération est contrôlée manuellement ou automatiquement. Le chauffage des sources par l'effet Joule est assuré par des alimentations continues stabilisées afin de contrôler précisément la vitesse de dépôt. Le passage du courant électrique va provoquer un échauffement de creuset et par conséquent la sublimation du matériau organique. Ce dernier se condense sur le substrat placé à une vingtaine de centimètre au-dessus du creuset. Ainsi pour optimiser le processus et éviter toute pollution, chaque matériau organique dispose d'un creuset qui lui est exclusivement attribué (Figure 55).

Un système de balance à quartz permet de contrôler l'épaisseur déposée sur le substrat. Cette valeur est déduite de la dérive de la fréquence d'oscillation du quartz, liée à la variation de la quantité de la matière déposée. La vitesse de dépôt est également déterminée par ce système. Afin d'obtenir une meilleure qualité de couche déposée, on évapore à une vitesse très faible (0,1 Å/s) pour favoriser l'organisation des molécules entre elles [162-163].

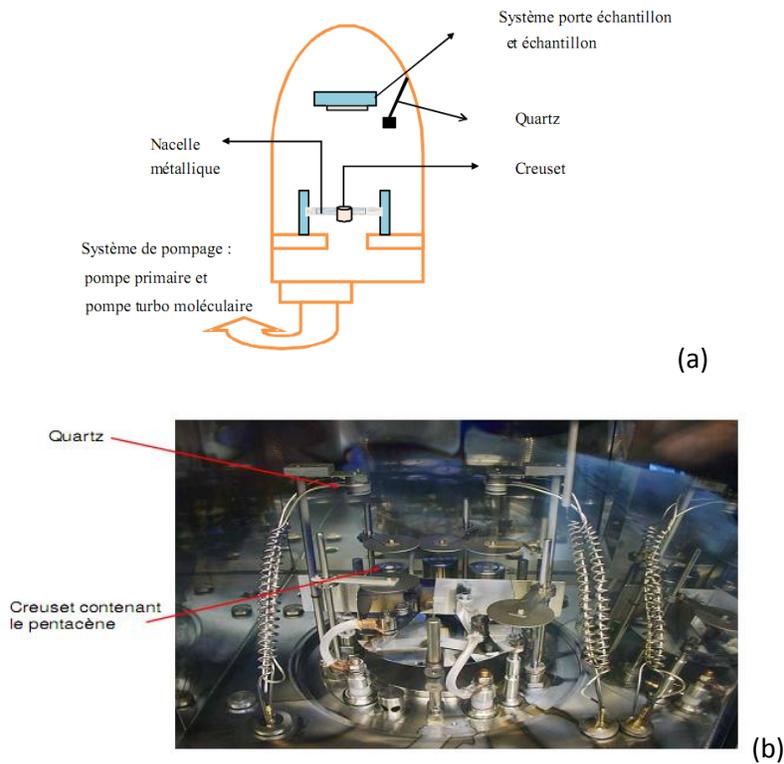


Figure 55 : a) Schéma de principe d'un bâti d'évaporation par effet joule b) Photographie intérieure du bâti d'évaporation organique

Les avantages de cette technique sont :

- La possibilité de mieux contrôler l'épaisseur du film
- L'obtention de films plus homogène que pour les dépôts par voie liquide
- Par le contrôle de vitesse de dépôt et de la température du substrat, elle permet d'obtenir une couche organique bien ordonnée.

Toutefois, cette technique nécessite l'utilisation d'une enceinte sous vide, ce qui limite la taille des surfaces couvertes. Ainsi, elle requiert un équipement plus coûteux que le dépôt par voie liquide.

5. Caractérisation morphologique

5.1. Le profilomètre

Des mesures d'épaisseur des couches plates ont été réalisées avec un profilomètre « Tencor P10 ». La résolution de cet appareil est de quelques nanomètres, mais les mesures d'épaisseurs des couches ne sont pas assez précises.

Car sur les bords du dépôt (à l'endroit où le tirage commence) l'épaisseur n'est pas la même que dans le reste de la couche.

Pour pouvoir réaliser les mesures d'épaisseur dans le cas de multicouches, les dépôts sur le substrat ont été décalés de quelques millimètres : la couche suivante est tirée sur une longueur plus petite que la précédente.

L'appareil « Tencor P10 » permet aussi l'investigation de l'état de surface des films. Une rugosité de plus de quelques nanomètres peut être mise en évidence. Toutefois, l'utilisation de l'AFM (Microscope à force atomique) pour mesurer la rugosité permet des mesures sur des surfaces plus grandes avec une meilleure précision.

5.2. La microscopie à champ proche : l'AFM

Le premier des microscopes à sonde locale à savoir le microscope à effet tunnel ou « Scanning Tunneling Microscope » fut inventé par G. Binnig et H. Rohrer en 1982 dans le laboratoire d'IBM (STM) [164-165]. Cette découverte leur permit d'obtenir le Prix Nobel de physique en 1986. Le principe de ce microscope repose sur le passage d'un courant par effet tunnel entre une pointe métallique et une surface conductrice ou semi-conductrice lorsque la distance pointe-surface est de l'ordre du nanomètre. Ainsi, en 1986 apparaît le microscope à force atomique ou « Atomic Force Microscope » (AFM) [166] qui présente le grand avantage de pouvoir étudier également des matériaux isolants. Ce microscope permet, à l'échelle nanométrique, de sonder les propriétés mécaniques, électriques, magnétiques, électrostatiques d'une surface.

Les paragraphes suivants présentent le principe de fonctionnement d'un AFM ainsi que les différentes forces de surface mises en jeu lors de son fonctionnement. Ensuite, nous présentons l'AFM qui a été utilisé au cours de ce travail.

5.2.1. Principes de fonctionnement

Le schéma de principe d'un microscope à force atomique est présenté en Figure 56. Un AFM comprend une pointe fine en silicium de forme pyramidale supportée par un levier, appelé « cantilever ». Un système de positionnement piézo-électrique situé soit sous l'échantillon à étudier, soit au niveau de la pointe, permet les déplacements dans les trois directions. Le coefficient de déformation d'une céramique piézo-électrique étant très faible. Il permet d'obtenir des déplacements de l'ordre du centième de nanomètre.

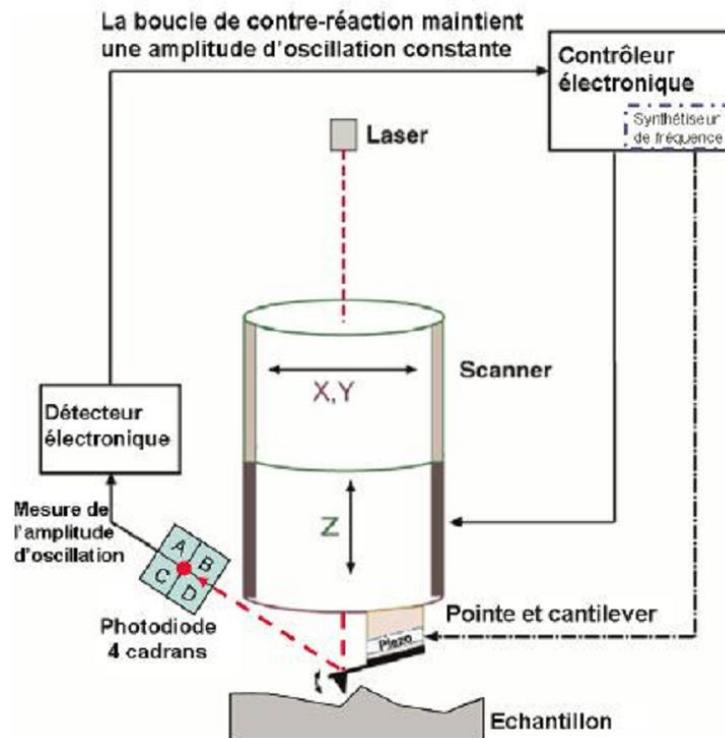


Figure 56 : Schéma de principe d'un microscope à force atomique

Les forces agissant entre la pointe et la surface, provoquent des déformations du levier portant la pointe dans la direction verticale z , ces déplacements sont enregistrés en fonction de la position horizontale (x et y). La détection des déformations du levier est assurée dans notre cas par une méthode optique.

Un faisceau laser focalisé sur la surface arrière du levier est réfléchi via un miroir vers un détecteur composé d'une photodiode à quatre cadrans. Chaque cadran délivre une tension proportionnelle à sa surface éclairée, on peut ainsi suivre les mouvements verticaux et horizontaux du faisceau laser associés respectivement aux flexions et torsions du levier. Une boucle de contre-réaction permet d'annuler ces déplacements via une régulation de la position verticale de la pointe, ceci afin de ramener le faisceau au centre de la photodiode. L'image topographique de l'échantillon est alors donnée par une échelle de couleur. Généralement, la convention adoptée représente un creux par une zone sombre, et une protubérance par une tache claire.

5.2.2. Les forces mises en jeu

Lorsque la sonde approche de la surface, les différentes forces rencontrées sont présentées Figure 57. Parmi elles, trois forces vont intervenir fortement lors du fonctionnement de l'AFM pour l'observation de surface : les forces capillaires, les forces de Van der Waals et les forces de répulsion inter atomiques [167].

Les forces capillaires correspondent à la condensation de molécules d'eau entre la pointe et la surface ou à la présence d'un film d'eau recouvrant la surface ou la pointe. Ces forces sont dix fois plus intenses que celles de Van der Waals et apparaissent quand la distance pointe-surface est comprise entre 10 et 200 nm. Les forces de Van de Waals apparaissent lorsque l'espace pointe-surface est de quelques nanomètres et produisent une faible interaction. Les forces de répulsion inter atomique, forces Coulombiennes, apparaissent pour de petites distances pointe-surface (inférieure au nanomètre).

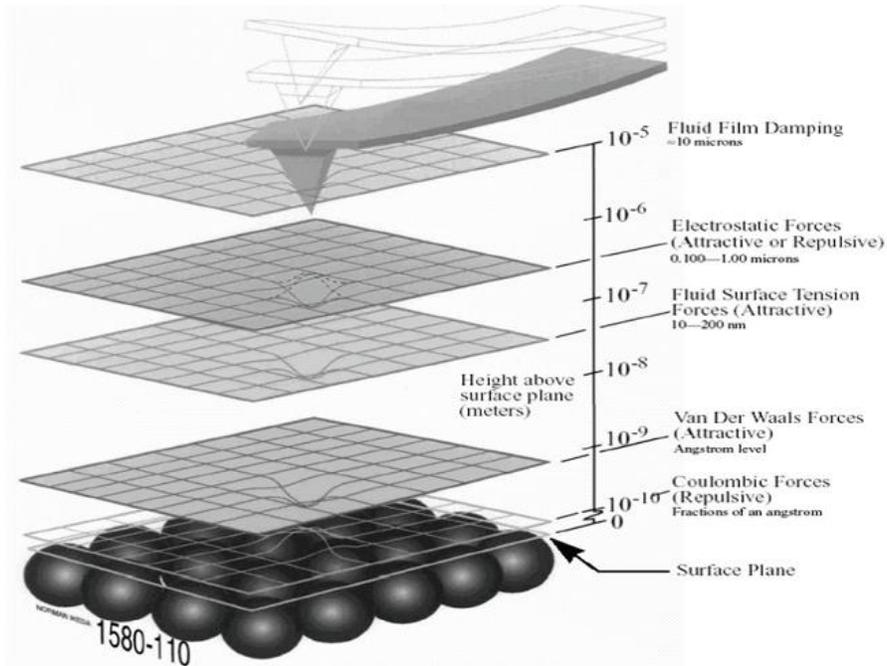


Figure 57 : Représentation des différentes forces rencontrées par la sonde lorsqu'elle s'approche de la surface

5.2.3. Les différents modes de fonctionnement

Les modes de fonctionnement sont classés en fonction de l'interaction entre la pointe et la surface d'échantillon. Les différents régimes d'interaction entre la pointe et la surface sont représentés sur le schéma suivant (Figure 58).

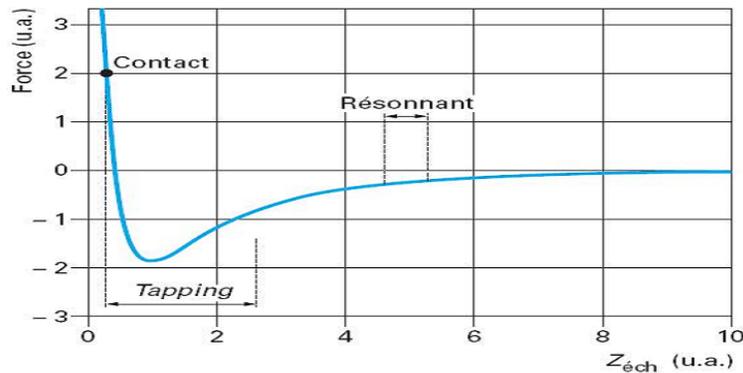


Figure 58 : Courbe d'interaction pointe-surface : modes de l'AFM

5.2.3.a. Le mode contact

C'est le premier mode qui fut développé. Il correspond à un fonctionnement au voisinage du mur répulsif du potentiel. La pointe touche la surface comme dans un dispositif palpeur. Son

inconvenient réside dans l'usure et les déformations engendrées par la pointe qui perturbent la qualité des images. Son avantage est sa facilité d'utilisation et sa compatibilité avec les mesures de frottement, d'adhérence ou de raideur de contact.

5.2.3.b. Le mode « Tapping »

C'est le mode de fonctionnement utilisé dans ce travail. C'est un mode résonnant non linéaire, dans lequel les amplitudes d'oscillation sont plus grandes et la position moyenne de la pointe plus proche de la surface. A chaque cycle, la pointe vient effleurer le mur répulsif de la surface. Ce qui entraîne une modification de l'amplitude et de la phase de l'oscillation qui peuvent être mesurées par une détection synchrone à double phase (sin/cos). Ce mode est utilisé pour la mesure de topographie car les forces appliquées sur l'échantillon peuvent être très faibles et le temps de contact est très court. De plus, ce mode n'induit pratiquement pas de force de frottement sur l'échantillon. La déformation et l'usure peuvent être évitées dans ce cas. Les images de phase sont souvent assez différentes des images de hauteur, elles peuvent révéler de légères hétérogénéités des surfaces correspondant à des propriétés viscoélastiques ou de mouillage différentes.

5.2.4. Présentation de l'AFM utilisé

L'AFM utilisé est un modèle commercial : le Dimension 3100 fabriqué par Veeco Instruments, et équipé d'une électronique de contrôle Nanoscope IV (Figure 59a). Les cellules piézo-électriques déplacent la sonde AFM et non pas l'échantillon, ce qui présente l'avantage de pouvoir balayer des surfaces plus larges. Avec ce système de balayage par la pointe, la taille maximale de surface analysée est de 100 par 100 μm^2 . Le scanner Z possède lui une course maximale de 7 μm environ.

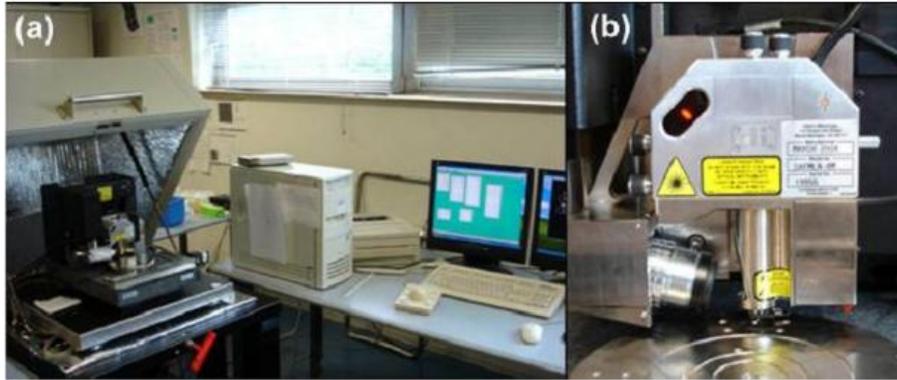


Figure 59 : a) Photographie du Dimension 3100 b) Vue du scanner

Le microscope est placé dans un caisson qui l'isole des vibrations acoustiques (de l'ordre du kHz). Il est placé sur un marbre posé sur un gel de polymère, le tout monté sur une table à coussin d'air qui l'isole des vibrations terrestres (de l'ordre du Hz). Enfin, la caméra optique, couplée à la platine de déplacement permet de se positionner avec une précision de l'ordre du micron sur un échantillon (Figure 59b).

5.3. La microscopie électronique balayage : MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Basé sur les travaux de Max Knoll et Manfred Von Ardenne dans les années 1930, le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

5.3.1. Principe de fonctionnement

La Figure 61 illustre le schéma de principe d'un MEB : une sonde électronique fine (faisceau d'électrons) est projetée sur l'échantillon à analyser. Les électrons secondaires sont créés par l'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon. Ils sont captés par un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré.

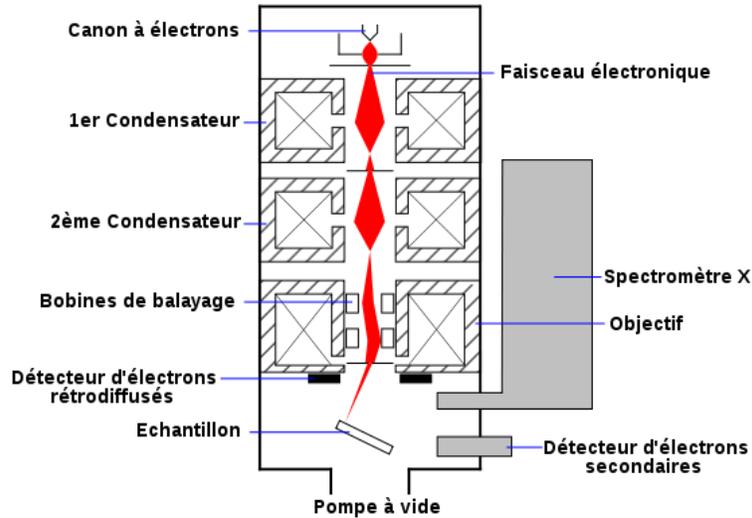


Figure 60 : Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X

La sonde électronique fine est produite par un « canon à électrons ». Des bobines disposées selon les deux axes perpendiculaires à l'axe du faisceau et parcourues par des courants synchronisés imposent au faisceau électronique un balayage du même type que celui de la télévision. Les lentilles électroniques, qui sont généralement des lentilles magnétiques et les bobines de balayage forment un ensemble que l'on appelle la colonne électronique.

5.3.2. Présentation le MEB utilisé

Le MEB utilisé est un produit commercial : l'ULTRA 55 fabriqué par Carl Zeiss (Figure 61). Son grandissement peut atteindre 10^6 . La tension d'accélération peut être de 30kV ce qui permet d'avoir une résolution de 0,8 nm.



Figure 61 : Photographie du MEB ULTRA 55

6. Mesure électriques des composants

6.1. Mesure la résistance par la méthode de quatre points

La résistance d'une couche mince est mesurée par la méthode des quatre pointes. Cette méthode peut également être utilisée pour mesurer la résistivité d'un matériau épais. La Figure 62 présente le schéma de la méthode de quatre pointes.

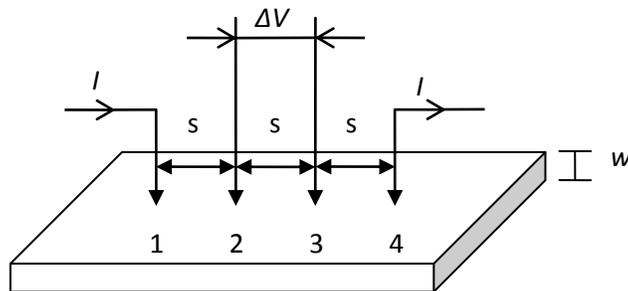


Figure 62 : Mesures de résistance par la méthode des quatre pointes

Deux pointes externes (1,4) servent à l'injection du courant, les deux autres pointes (3,2) servent de prise de potentiel. On mesure le rapport $(\Delta V/I)$ entre la tension ΔV prise entre les pointes centrales et le courant I appliqué entre les pointes externes. Ce rapport permet de

calculer la résistivité du matériau en connaissant son épaisseur. La relation va dépendre de la forme de l'échantillon. Si on s'intéresse au cas bidimensionnel où l'épaisseur w de l'échantillon est petite devant la distance entre les pointes s , et qui correspond donc très bien aux dimensions de nos échantillons. Le calcul est fait avec les hypothèses suivantes :

- Le diamètre de contact entre chaque pointe et l'échantillon est petit devant la distance entre pointes (s),
- La vitesse de recombinaison à l'interface pointe-échantillon est élevée de sorte que les porteurs injectés se recombinent immédiatement et ont un effet négligeable sur la conductivité du matériau.

Les équipotentielles du courant injecté par les pointes extérieures (Figure 62) sont cylindriques [168]. Donc, la densité de courant J [A/cm^2] à une distance r [cm] de la pointe vaut :

$$J = I/2\pi r w \quad \text{Equation 21}$$

La chute de potentiel entre r et $r + dr$ vaut $dV = -\rho I/(2\pi r w)dr$, où ρ [$\Omega \cdot cm$] est la résistivité. Ainsi :

$$V_{32} = -(\rho I \ln 2)/(2\pi w) \quad \text{Equation 22}$$

finalement :

$$\rho = \frac{\pi w |\Delta V|}{I \ln 2} = 4,53 w \frac{|\Delta V|}{I} \quad \text{Equation 23}$$

Et la résistance par carré R_{\square} [Ω/\square] est donné par :

$$R_{\square} = \frac{4,53 |\Delta V|}{I} = \frac{\rho}{w} \quad \text{Equation 24}$$

Si l'on connaît l'épaisseur w , on pourra ainsi en déduire la résistivité ρ .

Une limitation importante de ce type de mesure de résistance (4 pointes en ligne) que nous avons présenté, est que l'on détermine la résistivité moyenne sur des directions parallèles au plan du film. Dans le cas de films anisotropes, la valeur de la résistivité dans la direction perpendiculaire à la surface peut donc être différente de celle mesurée par la méthode des quatre pointes.

6.2. Mesure les courbes de transfert et de sortie

Les mesures électriques des composants des transistors ont été effectuées à l'aide d'un système sous pointes placé dans une boîte à gants sous atmosphère contrôlée (quantité d'eau et d'oxygène inférieure à 0,1 ppm) ou dans un boîtier sous atmosphère ambiante en cas de besoin. Des micromanipulateurs permettent d'amener les pointes de mesures sur les plots métalliques évaporés. Au cours de nos travaux, nous avons effectué principalement des mesures des quatre pointes, des caractéristiques de sortie et de transfert avec une station sous pointes SÜSS Microtec. Cette station est reliée notamment à un analyseur de paramètres Agilent 4155 ou 4156 et l'ensemble est piloté sous un environnement Labview par connexion GPIB comme le montre la Figure 63.

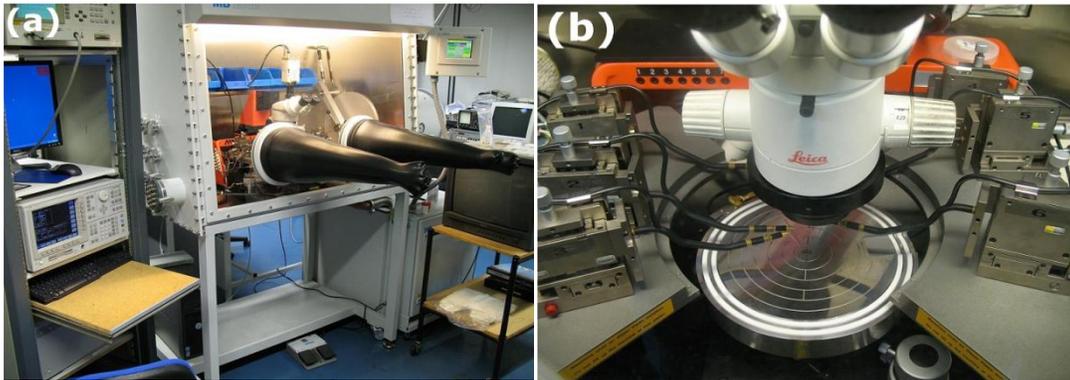


Figure 63 : a) Vue d'ensemble du banc de mesures électriques b) Vue de la station sous pointes

6.3. Mesure les caractéristiques de circuit électrique

Les mesures des caractéristiques électriques ont été effectuées dans le même boîtier SÜSS Microtec. La tension d'entrée (V_{in}) est appliquée par un générateur de fonctions/signaux arbitraires (Agilent 33220A et Tabor Electronics WW5062). La tension de sortie (V_{out}) est mesurée par un oscilloscope (Agilent 54622A 2-Channel, 100 MHz) qui est piloté sous Labview par connexion GPIB.

7. Conclusion

Nous venons de décrire les procédés de dépôt pour les différents matériaux utilisés dans le cadre de notre travail et les mesures des caractéristiques morphologiques et électriques. Grâce

à ces mesures nous avons évalué les performances des fils conducteurs et des transistors fibreux réalisés ultérieurement.

Chapitre IV

Elaboration des Fils Conducteurs (ITO) – Caractérisations Mécaniques et Electriques

Dans ce chapitre, nous présentons l'élaboration des fils conducteurs avec le revêtement en ITO. Tout d'abord, la préparation des précurseurs ITO est présentée. Ensuite, le procédé de dépôt sur le substrat de lame en verre est étudié et cette technique est transposée à des fibres textiles. Ce chapitre contient également une analyse des caractéristiques mécaniques et électriques des fibres textiles avec le revêtement en ITO.

1. Préparation des solutions

Les précurseurs utilisés sont le trichlorure d'indium anhydre (InCl_3) pour la préparation de la solution d'oxyde d'indium (In_2O_3) et le chlorure d'étain dihydraté ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) pour le dopage. Le procédé de préparation est montré sur la Figure 64.

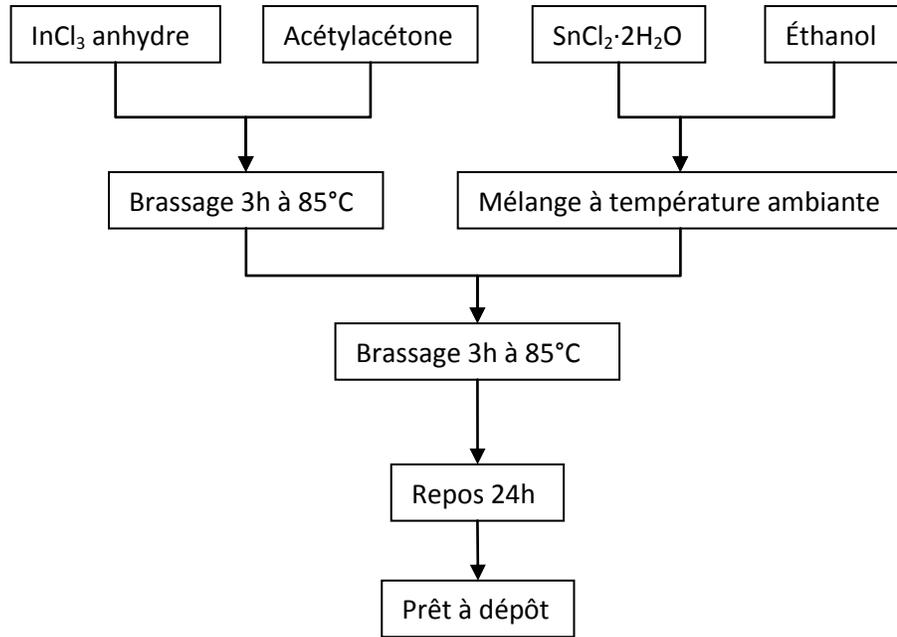


Figure 64 : Elaboration de solution sol-gel

Le chlorure d'étain anhydre est dissous dans le solvant acétylacétone (i.e. pour la solution avec 0,2 mol/l : 1,5925 g de InCl_3 pour 36 ml d'acétylacétone) dans un tricol protégé par le flux d'azote. Ensuite, la solution est brassée par un agitateur magnétique et chauffée à 85°C pendant 3 h. La couleur de la solution passe du rose au rouge foncé. Parallèlement, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est dissous dans l'éthanol à la température ambiante (i.e. pour solution avec 0,2 mol/l : 0,1839 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pour 4 ml d'éthanol). Enfin, les deux solutions sont mélangées et brassées dans un tricol protégé par le flux d'azote pendant 3 h à 85°C. Après avoir mis au repos pour 24 h, le gel est prêt pour faire un dépôt. La solution contient un certain pourcentage d'atome de Sn (i.e. atome Sn/(atome Sn+atome In)) est de 10%. Dans ce chapitre, trois solutions sont préparées avec les concentrations suivantes: 0,1 mol/l, 0,2 mol/l et 0,4 mol/l.

2. Dépôt du film ITO sur les lames en silice

2.1. Procédé de dépôt

Afin d'étudier les propriétés optiques et électriques de film ITO, le dépôt est d'abord réalisé sur les lames en verre. Leurs surfaces plates et transparentes permettent d'évaluer les propriétés optiques et électriques du film. Les lames en verre ($75 \times 25 \text{ mm}^2$) utilisées dans cette étude sont en silice synthétique (HOQ310) provenant de la société « Applications Couches Minces » (Villiers St Frédéric, France). La rugosité des lames est inférieure à 1 nm.

Le nettoyage de substrats est une étape importante qui se fait dans une salle blanche car elle détermine les qualités d'adhérence et d'homogénéité des couches déposées. Les substrats doivent être dépourvus de graisses, de poussières et de rayures. Les lames sont d'abord lavées plusieurs fois dans un détergent. Ensuite, elles sont lavées par l'eau distillée pour enlever le détergent. Enfin, elles sont nettoyées par l'éthanol et séchées par l'azote.

La Figure 65 illustre le procédé de dépôt. La solution est contenue dans un bécher en téflon. La lame est fixée par une petite pince avant de subir le trempage (dip-coating). Le substrat est plongé dans la solution pendant 30 s et retiré à la vitesse de 10 cm/min. Ensuite, le substrat est chauffé à 260°C pendant 10 min afin de faire évaporer le solvant du film. Cette procédure est répétée plusieurs fois afin d'obtenir plusieurs couches d'ITO. Après le dernier trempage, l'échantillon est placé dans un four sous azote hydrogéné ($\text{H}_2/(\text{N}_2+\text{H}_2)=5\%$) pour un recuit à la température de 300°C ou 550°C. La température augmente de la température ambiante à la température finale avec un gradient de 10°C/min.

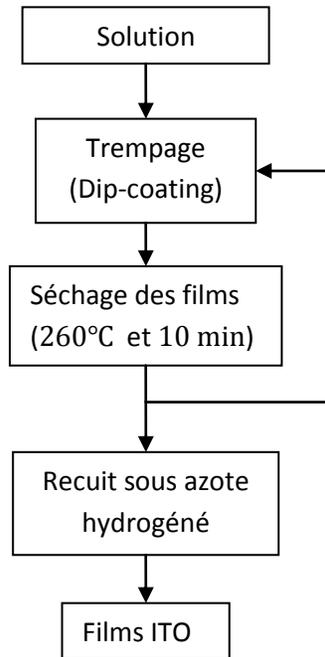


Figure 65 : Procédé de dépôt des films ITO

En fonction des températures de recuit et des concentrations de solutions, les échantillons sont classés en six groupes. Le Tableau 2 récapitule le plan d'expérience des manipulations.

Tableau 2: Plan d'expérience des manipulations

Numéro de groupe	Groupe 1	Groupe 2	Groupe 3	Groupe 4	Groupe 5	Groupe 6
Concentration de solution	0,1 mol/l	0,2 mol/l	0,4 mol/l	0,1 mol/l	0,2 mol/l	0,4 mol/l
Température et durée de recuit	550°C 0,5 h	550°C 0,5 h	550°C 0,5 h	350°C 24 h	350°C 24 h	350°C 24 h

2.2. Caractérisations des films ITO sur les lames

2.2.1. Epaisseur de couche

Les films homogènes transparents sont déposés sur les substrats (lames) à des concentrations de 0,1 mol/l et 0,2 mol/l. L'épaisseur de chaque couche est d'environ 10 nm pour les solutions de 0,1 mol/l et 0,2 mol/l après le recuit (Figure 66). Même si les concentrations des solutions sont différentes, elles n'influencent pas sérieusement les épaisseurs des couches sèches lorsque la concentration est faible.

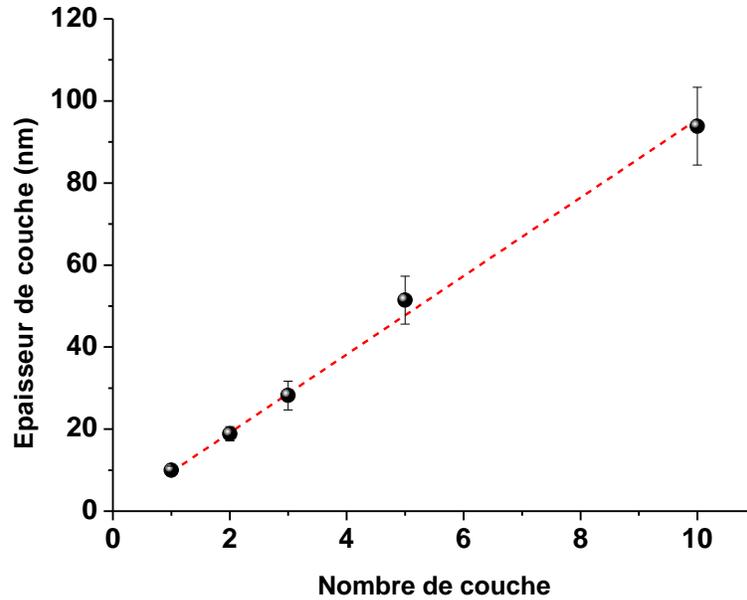


Figure 66 Récapitulatif de la relation entre le nombre de couche et l'épaisseur finale pour la concentration de 0,2 mol/l après le recuit

Pour les couches de concentration de 0,4 mol/l, la couleur est marron. Leur épaisseur est dix fois supérieure à celle de couches de concentration faible. Les épaisseurs mesurées sont de 1 μm pour les dix couches de 0,4 mol/l. Ainsi, on estime que l'épaisseur de chaque couche de 0,4 mol/l est d'environ de 100 nm.

2.2.2. Les propriétés optiques

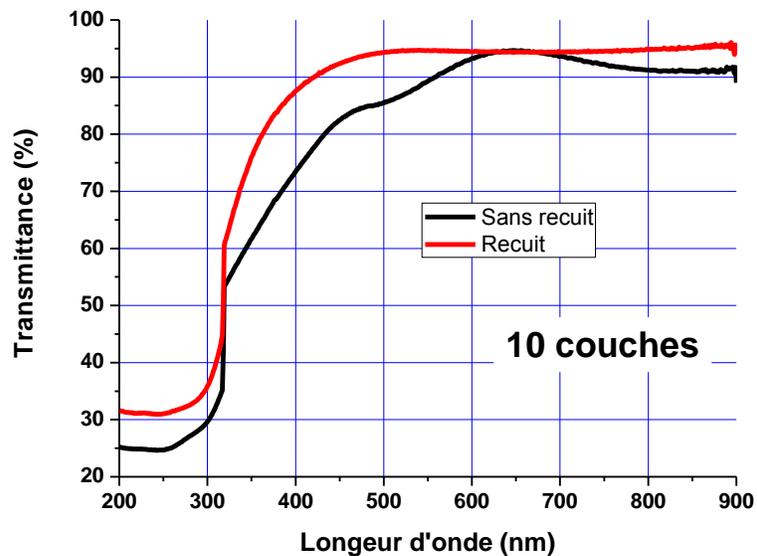


Figure 67 : Transmittance des couches ITO sans recuit et avec recuit (0,2 mol/l, le recuit à la température de 550°C)

La Figure 67 montre les transmittances optiques pour les couches ITO sans recuit et avec recuit. D'après les courbes, on voit bien qu'après le recuit, la couche devient transparente pour les longueurs d'onde correspondant à la lumière visible. Ces courbes nous donnent une autre information importante : la couche ITO absorbe les ondes ultraviolettes.

2.2.3. Les propriétés électriques

Les valeurs de résistance carrée des couches ITO sont récapitulées dans le Tableau 3. La résistance carrée la plus basse (137 Ω/\square) parmi les six groupes est obtenue pour le groupe 3. De plus, la résistivité la plus basse ($4,68 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) est obtenue pour le groupe 2.

Tableau 3 : Résistances en carré de dix couches ITO sur les lames de silice

Numéro de groupe	Résistance carrée (Ω/\square)	Epaisseur (cm)	Résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$)
1	1270	1E-5	1,27E-2
2	468	1E-5	4,68E-3
3	137	1E-4	1,37E-2
4	2335	1E-5	2,34E-2
5	1422	1E-5	1,42E-2
6	707	1E-4	7,07E-2

D'après la Figure 68, on voit que la résistance carrée diminue avec l'augmentation de la concentration de solution. De plus, pour la même concentration de solution, la résistance carrée est beaucoup plus élevée lorsque les échantillons sont recuits à basse température. Cependant, les échantillons recuits à basse température ont des valeurs résistances carrée acceptables. La température élevée favorise les procédés de concentration et de densification des cristallites des oxydes pendant le recuit. La résistance carrée de couche ITO tend à diminuer lorsque la température de recuit augmente. Ce phénomène est présenté dans l'article de A. Beurain [169]. Généralement, la température de recuit doit être supérieure à 550°C pour bien concentrer et densifier les cristallites [170-173]. Toutefois, on peut obtenir les résistances carrée acceptables à basse température en prolongeant la durée de recuit.

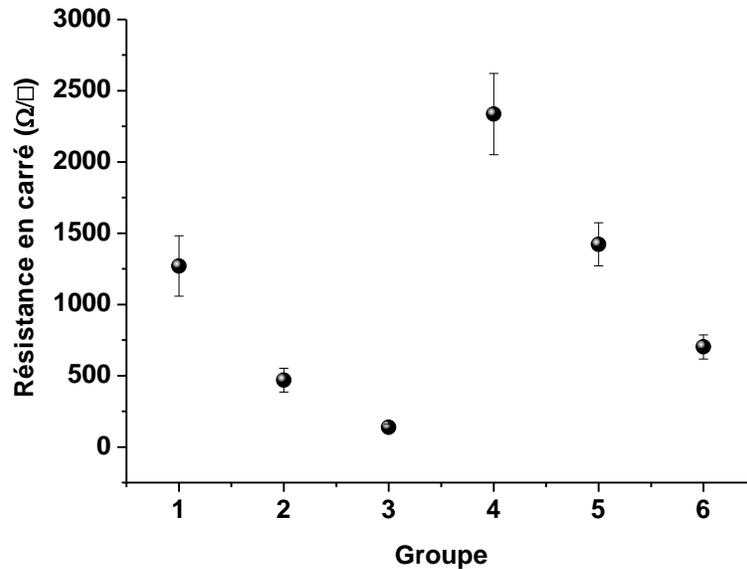


Figure 68 : Les résistances en carrées de dix couches d'ITO sur les lames en silice

2.2.4. Les propriétés morphologiques

La Figure 69 montre les images MEB des couches ITO préparées à partir des solutions de concentration respectives : 0,1 mol/l, 0,2 mol/l et 0,4 mol/l et une température de recuit élevée et basse. Pour les échantillons recuits à température élevée (550°C), les cristallites élaborés sont plus grands que ceux des échantillons dont la température de recuit est plus basse. La taille moyenne des cristallites pour les échantillons de groupe 3 (Figure 69a) atteint plus de 80 nm. Quant aux cristallites de groupe 4 (Figure 69f), leur taille moyenne est inférieure à 10 nm. Le Tableau 4 récapitule les tailles des cristallites proches de la surface. Lorsque la température de recuit est de 550°C, la taille des cristallites n'augmente plus avec la concentration de solution et se maintient à 80~100 nm quel que soit la concentration. Quant à la basse température de recuit, la taille des cristallites pour les groupe 5 (0,2 mol/l) et 6 (0,4 mol/l) est plus grande que celle du groupe 1 (0,1 mol/l).

La densité des cristallites augmente en fonction de la concentration de solution. Ce phénomène est valable pour les deux différentes températures de recuit.

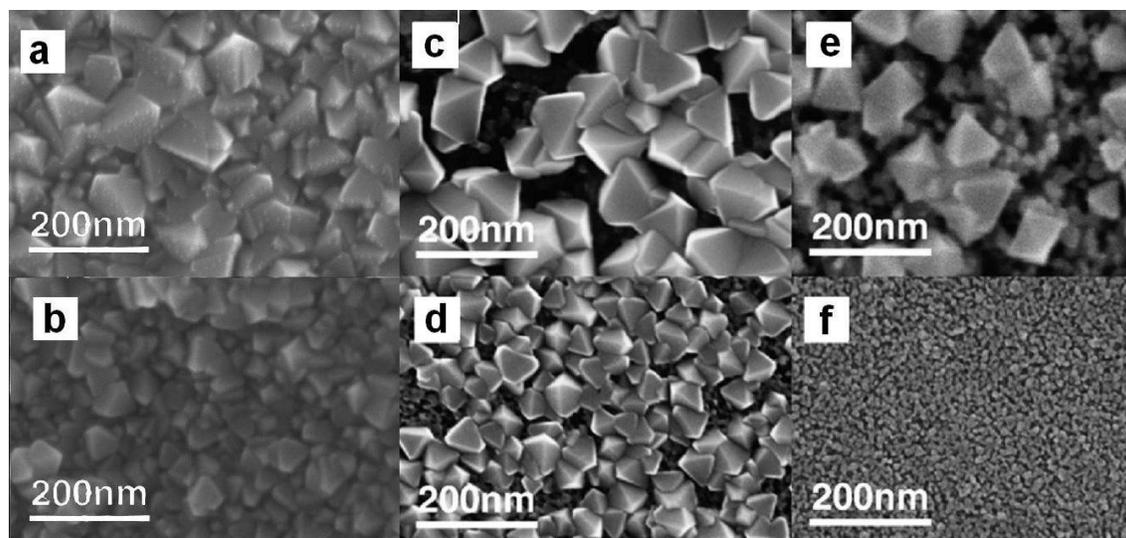


Figure 69 : Images MEB des films ITO préparés par les solutions des 0,4 mol/l (a et b), 0,2 mol/l (c et d) et 0,1 mol/l (e et f). Les températures de recuit sont 550°C (a, c et e) et 350°C (b, d et f)

Tableau 4 : Taille moyenne des cristallites proches de la surface

Groupe	Concentration (mol/l)	Durée de recuit (h)	Température de recuit (°C)	Taille des cristallites (nm)
1	0,1	0,5	550	>80
2	0,2	0,5	550	>80
3	0,4	0,5	550	>80
4	0,1	24	350	<10
5	0,2	24	350	>50
6	0,4	24	350	>50

En résumé, la résistance des couches ITO dépend de la taille et de la densité des cristallites. La comparaison des groupes 1, 2 et 3, permet de dire que plus la densité des cristallites est élevée, plus la résistance est faible. Le même résultat se trouve dans les groupes 4, 5 et 6. On constate aussi que plus leur taille est grande, plus la résistance est faible. La taille des cristallites correspond à la température de recuit [169]. Si la température est élevée, la taille moyenne des cristallites est élevée. Ainsi, la haute température de recuit permet d'avoir plus grandes cristallites assurant la résistance plus faible. En même temps, on peut élaborer les couches d'ITO avec les résistances acceptables sous la température de recuit relativement faible en prolongeant la durée d'exposition (groupe 5 et 6).

Bien que les hautes températures de recuit (> 550°C) permettent d'avoir les couches d'ITO avec des faibles résistances, elles ne sont pas adaptées aux matériaux textiles qui sont généralement des polymères ne supportant pas les températures élevées (> 350°C) pendant

longtemps. Dans la section suivante, on présente les fils conducteurs textiles avec le revêtement en ITO en faisant le recuit à des températures relativement faibles.

3. Dépôt le film sur les fibres textiles

Les fibres textiles utilisées comme substrat de dépôt sont les multifilaments en para-aramide (Kevlar). Leurs titre est de 440dtex. On utilise le même procédé de dépôt que celui développé pour des lames de silice (Figure 65). Les concentrations des solutions à déposer sont de 0,2 mol/l et de 0,4 mol/l. On répète une, trois et cinq fois le trempage afin d'avoir une couche assez épaisse pour les deux concentrations différentes. La température de recuit est de 300°C et la durée est de 24 h.

3.1. Les propriétés thermiques des fils en Kevlar

Les fils en Kevlar peuvent subir les températures relativement élevées par rapport aux fils textiles classiques. Ils peuvent résister à des températures allant jusqu'à 427~482°C sans avoir le rétrécissement [174]. La Figure 70 montre la mesure d'ATG (Analyse Thermogravimétrique) d'un fil en Kevlar. Le début de la perte de masse se trouve à la température de 473°C. Le fil commence à se dégrader sérieusement à partir de la température de 547°C. La stabilité thermique des fils en Kevlar satisfait la condition thermique de recuit. Ainsi, il a été adopté pour le substrat de fil conducteur enduit en utilisant le procédé « sol-gel ».

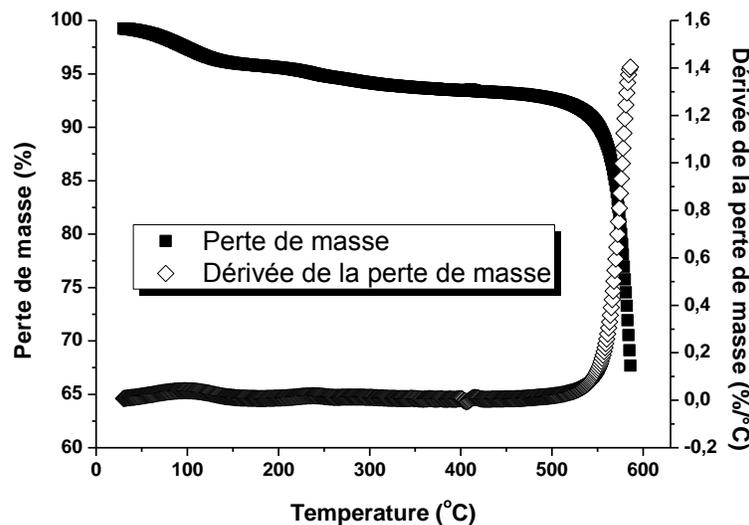


Figure 70 : Courbes de mesure ATG (Analyse Thermogravimétrique) d'un fil en Kevlar

3.2. Caractérisation des fils conducteurs

3.2.1. Propriétés morphologiques

La Figure 71 montre les images MEB pour des couches ITO de 0,2 mol/l. On constate que la structure possède la forme de « bâtons » d'ITO au-dessus de la surface des monofilaments. Il n'y a pas de cristallites évidentes formées. De plus, il reste beaucoup de matériau en agrégats au niveau de la couche conductrice. La largeur des bâtons est inférieure à 10 nm et leur longueur est de quelques dizaines de nanomètres. L'homogénéité de la couche est mauvaise par rapport à celle des couches sur les lames en silice. Le revêtement de la couche d'ITO ne couvre pas entièrement les surfaces des monofilaments.

Ces formes d'ITO proviennent de l'évaporation insuffisante de solvant et de la faible concentration de solution. Le solvant n'arrive pas totalement à s'évaporer, ainsi les cristallites se forment difficilement et les agrégats importants d'ITO restent sur la surface. La faible concentration de solution empêche une parfaite formation de revêtement de couche ITO autour du fil en Kevlar.

La Figure 72 montre les images MEB des couches ITO de concentration 0,4 mol/l après cinq trempages. La couche recouvre entièrement le monofilament avec une bonne homogénéité. Les cristallites se trouvent au-dessus de la surface. La taille moyenne des cristallites est d'environ 50~60 nm (similaire à celle de couche sur les lames en silice). Il y a également des agrégats sur la surface provoqués par une évaporation insuffisante de solvant.

En dessous des cristallites, les oxydes existent sous la forme de feuilles perpendiculaires au plan de la surface (Figure 73). Ces feuilles représentent les agrégats des plus petites cristallites dont la taille moyenne est de quelques nanomètres. Comme la température de recuit n'est pas suffisamment élevée, il n'y a que les oxydes superficiels qui sont bien cristallisés et densifiés. Les matériaux en dessous des cristallites bien formées n'arrivent pas à former de grandes cristallites. En considérant la relation entre la taille des cristallites et la résistance de la couche conductrice, on peut considérer que la conductivité de la couche enduite peut être majoritairement attribuée aux cristallites superficielles.

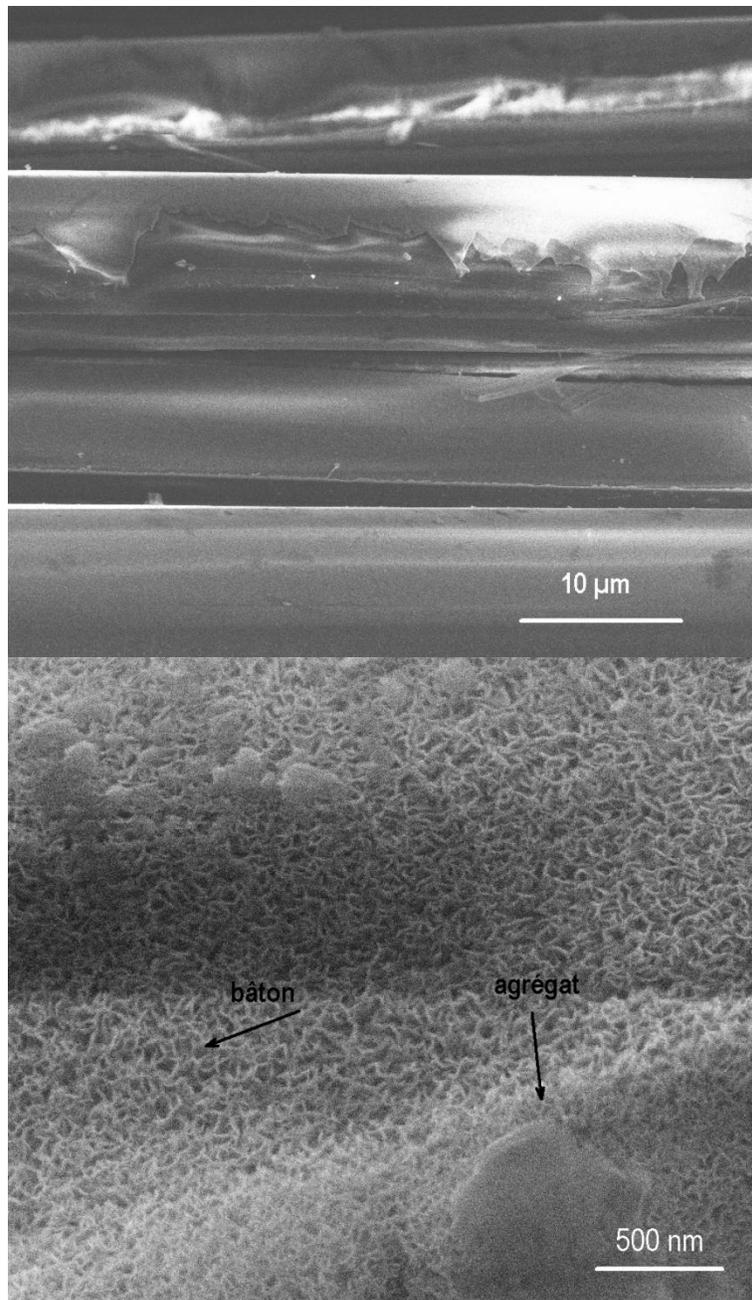


Figure 71 : Images MEB des fils Kevlar enduit par ITO (0,2 mol/l) de cinq fois de tirage

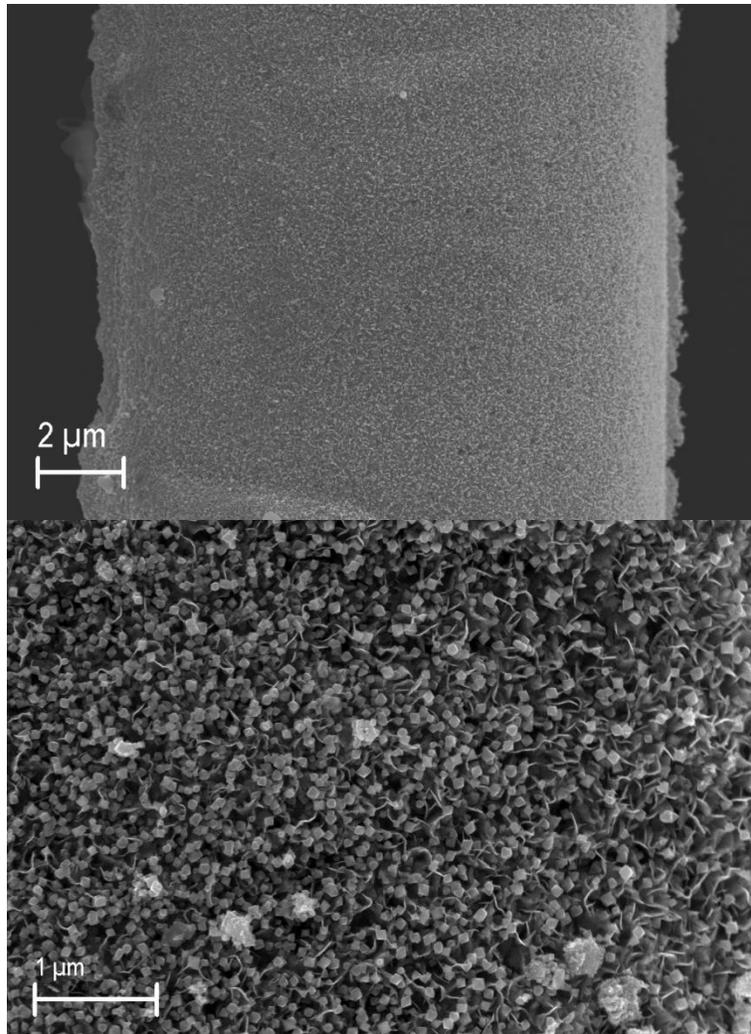


Figure 72 : Images MEB des fils en Kevlar enduit par ITO (0,4 mol/l) après cinq trempages

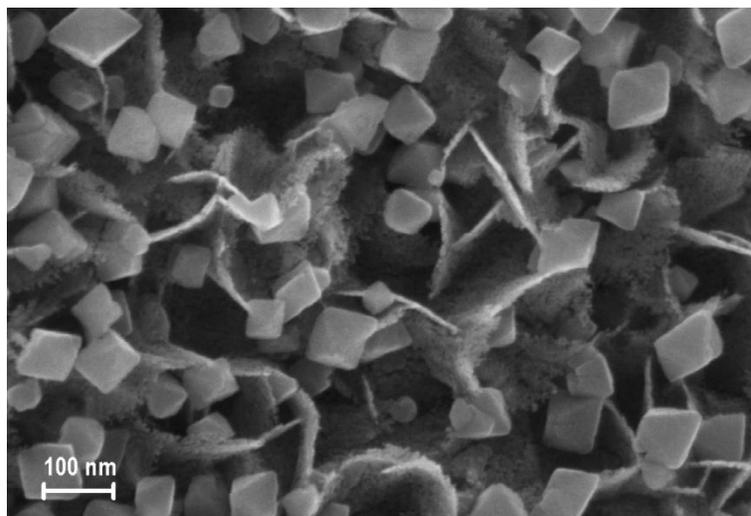


Figure 73 : Morphologie des cristallites d'ITO sur la surface de couche conductrice après cinq trempages

Nous avons également élaboré des échantillons en effectuant un trempage et trois trempages. La qualité de recouvrement de la couche d'ITO obtenue après un seul trempage est mauvaise (Figure 74a). Il faut noter qu'il est impossible de prendre une image claire par le MEB pour les échantillons après un trempage à cause de leur mauvaise conductivité. Après un seul trempage, la quantité de la solution déposée sur la surface des monofilaments est insuffisante, ce qui empêche la réalisation d'un revêtement continu autour du fil. Par conséquent, le fil ne devient pas conducteur. On constate sur la Figure 74a la présence de quelques cristallites distinctes au-dessus (les grains blancs). Ces cristallites n'arrivent pas à créer un réseau conducteur continu. Quant aux échantillons obtenus après trois trempages, le revêtement d'ITO couvre les monofilaments (Figure 74b). Cependant, le nombre de grandes cristallites est faible. La majorité des oxydes s'organise sous la forme de feuilles. Les grandes cristallites se trouvent au-dessus des feuilles d'oxydes et n'est pas en contact. La conductivité des oxydes sous la forme de feuilles est très faible, ainsi les fils ne sont pas conducteurs. Pour les échantillons obtenus après cinq trempages, il y a un revêtement continu de grandes cristallites au-dessus de la surface des monofilaments (Figure 74c). Ce revêtement peut rendre le filament conducteur parce que la taille moyenne des cristallites est assez grande et la couche est continue. La différence entre les échantillons obtenus après un, trois et cinq trempages réside dans la quantité de revêtement et dans la forme des cristallites. Avec l'augmentation du nombre de trempages, le recouvrement des oxydes sur les monofilaments est amélioré, la taille moyenne des cristallites augmente, et le fil devient conducteur d'électricité.

La mesure d'épaisseur du revêtement est difficile car le substrat n'est pas plat et présente une homogénéité irrégulière. On coupe le multifilament en utilisant une paire de ciseaux afin d'observer sa section avec le MEB. Le point faible de ce procédé réside dans le risque de la déformation de la couche déposée au moment de découpe. Ainsi, la mesure de l'épaisseur de la couche est approximative.

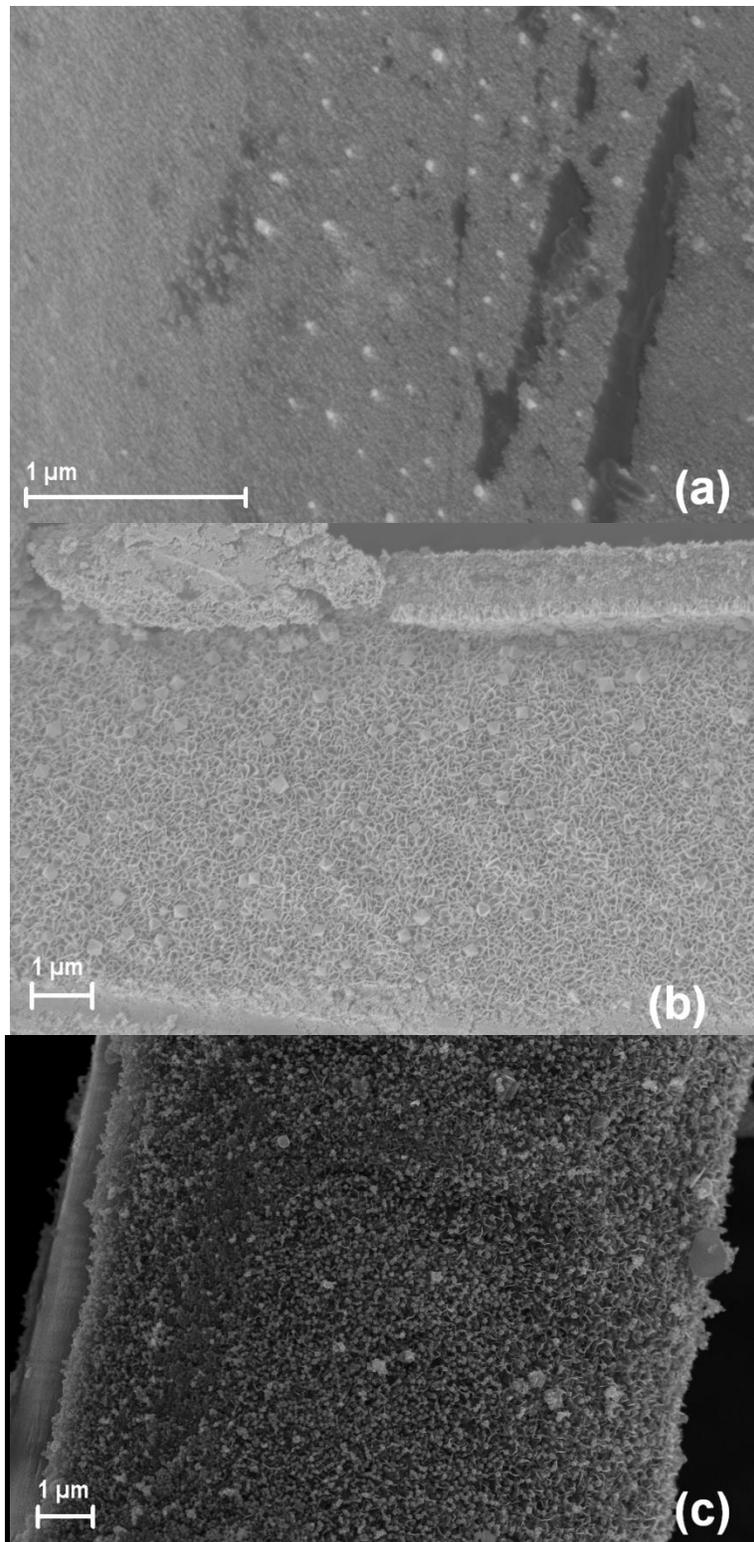


Figure 74 : Images MEB pour les échantillons après a) un trempage, b) trois trempages et c) cinq trempages de 0,4 mol/l

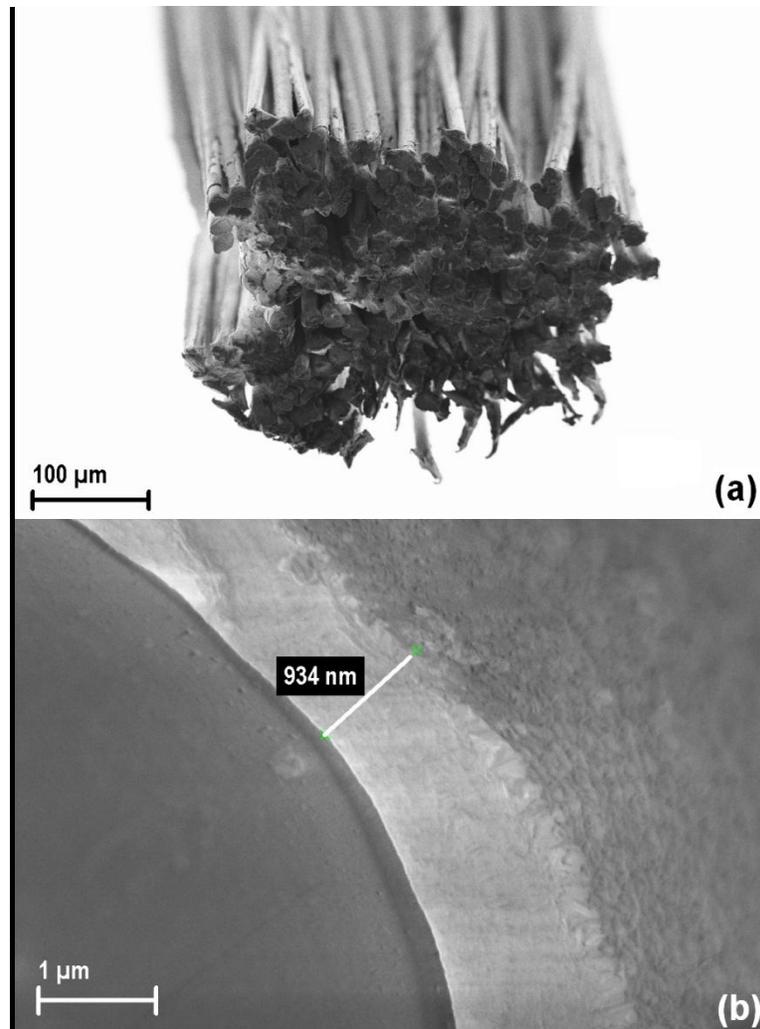


Figure 75 : a) Image de section de multifilament avec la couche d'ITO après trois trempages de 0,4 mol/l b) mesure de l'épaisseur de couche d'ITO sur un monofilament après trois trempages de 0,4 mol/l

La Figure 75a montre la section d'un fil multifilament avec revêtu d'ITO après trois trempages de 0,4 mol/l. On constate que la couche couvre entièrement ce multifilament. De plus, il y a une portion de matériaux qui se trouve dans les interstices du multifilament. L'image de la section de couche d'ITO sur un monofilament est montrée sur la Figure 75b. La régularité de revêtement d'ITO y est mauvaise. On considère que l'épaisseur de la couche après trois trempages est d'environ 900~1100 nm. La même épaisseur de la couche est constatée pour les échantillons après cinq trempages de 0,4 mol/l.

Il faut noter que même pour les fils après cinq trempages de 0,4 mol/l, il y a des défauts sur la surface de la couche (Figure 76). Ces défauts se trouvent sous forme de craquelures et d'agrégats. Les agrégats se créent pendant le recuit à cause de l'évaporation insuffisante et les

craquelures pendant les manœuvres après le recuit, par exemple pendant le processus de mesure des propriétés électriques.

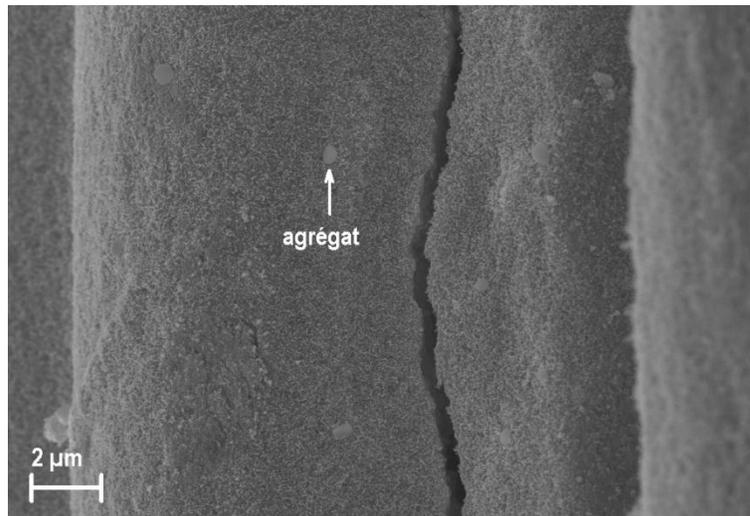


Figure 76 : Défauts sur la surface de multifilament

3.2.2. Propriétés électriques

Pour les deux groupes d'échantillons de 0,2 mol/l et 0,4 mol/l, seuls les fils obtenus après cinq trempages sont conducteurs d'électricité. La résistivité est mesurée par la méthode classique de « deux points ». Puisque une partie des cristallites pénètre dans les interstices du multifilament, il y a deux possibilités pour estimer la surface de la section de la couche conductrice : la section totale des monofilaments (Figure 77a), ou bien uniquement la couche conductrice extérieure. L'épaisseur moyenne de la couche d'ITO extérieure est estimée à 1 µm pour les fils à base de deux concentrations différentes. La surface de la section du fil en Kevlar non-traité est de 0,0305 mm².

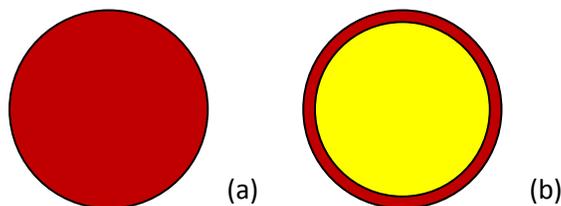


Figure 77 : Deux possibilités d'estimation de la surface de section de la couche conductrice (la partie rouge est conductrice, la partie jaune est isolante) a) la surface de la couche conductrice comprend les surfaces des monofilaments b) la surface de la couche conductrice comprend uniquement la couche extérieure

Le Tableau 5 récapitule les résistivités mesurées des multifilaments revêtus d'ITO en fonction des deux formes différentes et des différentes concentrations de solution. La meilleure résistivité est obtenue pour les échantillons de 0,4 mol/l dont la surface de section est calculée selon la forme b. La résistivité plus basse est de $5,54 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. La résistivité moyenne de la forme b de 0,4 mol/l est de $1,45 \Omega \cdot \text{cm}$, ce qui est deux ordres de grandeur au-dessus de celle de la couche sur les substrats plats (Tableau 3, groupes 3 et 6). Dans la section précédente, on a constaté que la première couche extérieure est bien cristallisée et densifiée. Par conséquent, la conductivité est majoritairement attribuée à cette couche. La taille moyenne des cristallites est de 50~60 nm. Si on prend l'hypothèse que l'épaisseur de la couche bien cristallisée est de la taille moyenne des cristallites (~50 nm) et que la conductivité de fil ne provient que de cette couche, la résistivité moyenne pour les fils enduits par la solution de 0,4 mol/l est d'environ $7,25 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, ce qui correspond à la résistivité de la couche de 0,4 mol/l sur la lame de silice ($7,07 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, la groupe 6 dans le Tableau 3). Puisqu'il y a des défauts sur les couches extérieures et intérieures, la variation de résistivité mesurée est importante. Par conséquent, la résistivité minimale est cinq ordres de grandeur plus petite que celle de la résistivité maximale.

La résistivité élevée des fils enduits par la solution à 0,2 mol/l peut être expliquée par la mauvaise cristallisation et par la densité des cristallites. La conductivité de la couche d'ITO dont les cristallites se présentent sous la forme de « bâtons » est faible. De plus, le recouvrement incomplet influence cette conductivité.

Tableau 5 : Résistivités des multifilaments avec le revêtement d'ITO de cinq trempages

Concentration de solution		Résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$)			
		0,2 mol/l		0,4 mol/l	
Cross section	Forme a	Forme b	Forme a	Forme b	
Max	$2,18 \times 10^7$	$4,36 \times 10^5$	$5,15 \times 10^2$	10,3	
Min	$8,40 \times 10^3$	$1,68 \times 10^2$	$2,77 \times 10^{-2}$	$5,54 \times 10^{-4}$	
Moyenne	$6,85 \times 10^6$	$1,37 \times 10^5$	72,5	1,45	

3.2.3. Propriétés mécaniques

Les fils en Kevlar sont souvent utilisés dans les textiles techniques à cause de leurs excellentes propriétés mécaniques. Le changement des propriétés mécaniques pour les fils avec et sans recuit sont étudiées dans cette section. Etant donné que les fils enduits par la solution à

0,4 mol/l ont les propriétés électriques intéressantes, ce groupe de fils a été choisi pour étudier les propriétés mécaniques. Trois types différents de fils sont étudiés : les multifilaments en Kevlar initiaux, les multifilaments avec un recuit à la température de 300°C pendant 24 h et les multifilaments en Kevlar enduits par la solution de 0,4 mol/l après trois trempages avec un recuit à la température de 300°C pendant 24 h.

Le Tableau 6 récapitule les propriétés mécaniques de ces trois groupes de fils. On constate que le module de Young des fils ne change pas sérieusement avant et après le recuit. Toutefois, la force de rupture diminue de 68% pour les fils après recuit et de 50% pour les fils enduits après recuit par rapport aux fils initiaux. De plus, les déformations de rupture des deux groupes de fils après recuit diminuent de 63%. On constate que la longue durée de chauffage à la température élevée (300°C pendant 24 h) influence les propriétés mécaniques des fils en Kevlar. Même si le fil en Kevlar commence à se dégrader à partir de la température de 473°C (mesure l'ATG), la durée de chauffage influe sérieusement sur la force de rupture et ces fils deviennent plus fragiles et cassants.

Tableau 6 : Propriétés mécaniques des multifilaments : avec et sans recuit

	Force de rupture (N)		Déformation de rupture (%)		Module de Young (GPa)	
	Moyenne	Ecart Type	Moyenne	Ecart Type	Moyenne	Ecart Type
Kevlar initial	46,97	5,68	1,9	0,2	105,60	1,67
Kevlar sans enduction après recuit	14,93	3,82	0,7	0,2	105,43	3,03
Kevlar enduit après recuit	23,38	4,23	0,7	0,1	118,80	5,36

On constate que la force de rupture des fils enduits est supérieure à celle des fils non-enduits. Une explication raisonnable provient de l'existence des couches d'ITO. Les matériaux ITO font office de la matrice de composite qui pénètre dans des interstices entre les monofilaments et augmente la force d'adhésion.

4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré une nouvelle technique permettant la réalisation de fils textiles conducteurs par voie « sol-gel » avec un recuit à température « basse ». La faisabilité de recuit à température basse est prouvée par l'élaboration des couches sur les lames de verre en silice. Par transposition de cette méthode aux fils en Kevlar, les couches d'ITO sont enduites sur leur surface par la méthode « sol-gel ». La résistivité moyenne atteint $1,45 \Omega \cdot \text{cm}$ par enduction après cinq trempages de la solution de $0,4 \text{ mol/l}$ et après recuit à la température de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 h. On constate également que la taille moyenne des cristallites au-dessus de la surface est d'environ $50\sim 60 \text{ nm}$. Cette valeur correspond aux résultats obtenus en enduisant les lames en silice dans les mêmes conditions de préparation. En comparant les résistivités entre la couche sur les lames et sur les multifilaments, on peut conclure que la conductivité provient majoritairement de la couche extérieure sur la surface du fil.

Concernant les propriétés mécaniques, on constate que la longue durée de chauffage influence sérieusement la force de rupture des fils en Kevlar. Après un recuit à 300°C pendant 24 h, la force de rupture diminue de 68%. Avec le revêtement d'ITO, la force de rupture diminue de 50% pour les fils dans les mêmes conditions de recuit. Ainsi, l'ITO fait office de la matrice de composite et augmente la force d'adhésion entre les monofilaments. Le module de Young des fils n'est pas influencé par le recuit.

Le procédé d'enduction par voie « sol-gel » est adapté pour la mise en place d'une couche sur la surface de fils en Kevlar. Ce procédé peut être transposé à la fabrication en ligne en continu. Toutefois, le procédé de recuit à 300°C pendant 24 h consomme beaucoup d'énergie. D'autre part l'effet de recuit à température relativement basse ne contribue pas à une bonne conductivité pour le substrat de fil. Les cristallites de taille moyenne ($50\sim 60 \text{ nm}$) ne se forment qu'au-dessus de la couche extérieure de la surface.

Récemment, nous avons développé une nouvelle méthode de recuit rapide dans notre laboratoire [175]. Un recuit réalisé par le laser CO_2 a été développé pour l'enduction des couches d'ITO par voie « sol-gel ». Lorsque les paramètres de recuit (vitesse de balayage du laser, intensité, nombre de trempage, concentration de solution) sont bien déterminés, les couches conductrices et transparentes sous la forme d'une piste peuvent être mises en place sur les lames en silice. L'avantage de cette méthode réside dans la rapidité et l'économie d'énergie.

Cette nouvelle méthode de recuit peut facilement être intégrée dans une ligne d'enduction en continu.

Mis à part ses propriétés électriques, l'ITO fait également office de filtre contre la lumière ultraviolette. Par exemple, les fils en PBO (Poly p-phenylene-2,6-bezobisoxazole), qui ont de très bonnes propriétés mécaniques et une excellente stabilité thermique, sont très sensibles à la lumière ultraviolette. Après avoir été exposés sous la lumière ultraviolette pendant 200 h à 83°C, la force de rupture diminue de 60% [176]. Ainsi, l'ITO peut s'employer pour réaliser un revêtement protecteur contre les UV par voie « sol-gel » après un recuit à température basse.

Chapitre V

Réalisation et Caractérisations des Transistors Fibreux Organiques à Effet de Champ

Dans ce chapitre, nous présentons l'élaboration des transistors fibreux organiques à effet de champ et leurs caractérisations morphologiques et électriques. Des transistors organiques à effet de champ (OFETs) sur wafer en silicium dopé sont également réalisés dans le but de les comparer aux transistors fibreux textiles.

1. Réalisation des OFET à base d'oligomère

Nous nous sommes intéressés dans un premier temps à la petite molécule (pentacène), matériau organique semiconducteur souvent utilisé dans le cadre des recherches sur les semi-conducteurs organiques. Le dépôt de la couche de pentacène est facile à réaliser. L'épaisseur de la couche déposée peut être contrôlée de manière précise par l'évaporation sous vide.

1.1. Réalisation des OFETs à base d'oligomère sur wafer

Tout d'abord, nous avons élaboré un transistor OFET sur un wafer plat. Nous avons travaillé avec des substrats de wafer en silicium de type n. La croissance de l'oxyde de grille (isolante) a été réalisée dans la salle blanche. Après une montée en température réalisée sous flux d'azote avec un débit de 2 L/min, les substrats ont subi une oxydation sous oxygène avec un débit de 2 L/min à 1000°C pendant 2h15. Un recuit est effectué ensuite pendant 30 min sous azote à raison de 2 L/min. Les épaisseurs obtenues sont de l'ordre de 200 nm.

Nous avons choisi la configuration de « BC-BG » (Bottom Contact-Bottom Grille) (Figure 19) pour nos dispositifs. Pour cette configuration, nous avons créé un masque avec le logiciel WaveMaker qui a été réalisé ensuite (Figure 78). Sur ce schéma on peut identifier les électrodes de type linéaire et les électrodes interdigitées. Les contacts de source et de drain dans cette configuration sont réalisés par la lithographie UV avec la technique du lift-off (Figure 79).

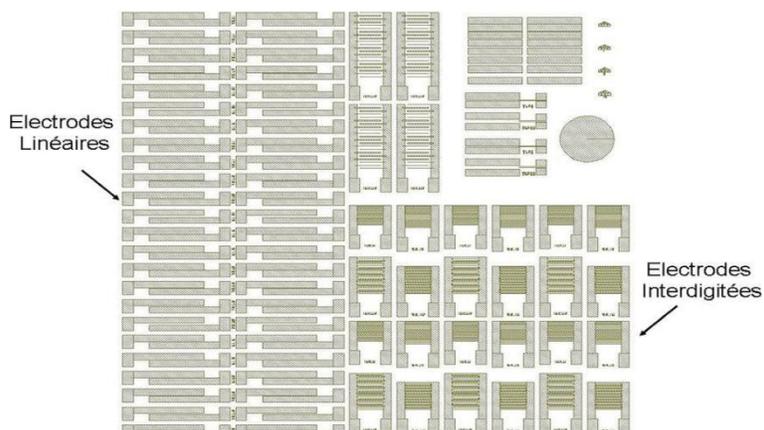


Figure 78 : Schéma du masque réalisé pour nos OFETs

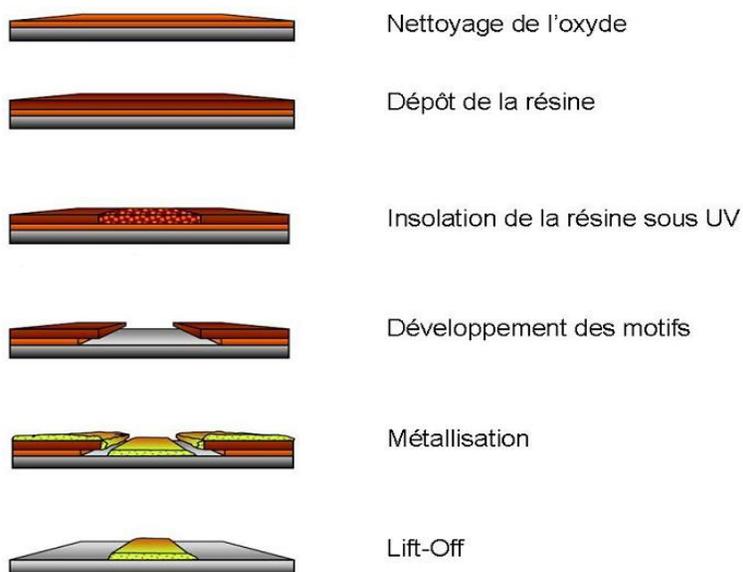


Figure 79 : Protocole de lithographie optique

Nous utilisons une résine optique négative, la n-Lof diluée, que l'on applique par centrifugation sur le substrat. Les paramètres de la tournette sont : accélération de 1000 tr/min, vitesse de 2000 tr/min et temps de centrifugation de 20 secondes. Cette étape est suivie d'un recuit à 110°C pendant 1 minute. L'oxyde est ensuite insolé par un rayonnement ultra-violet pendant 3 secondes puis de nouveau placé dans une étuve à 110°C pendant 1 minute pour durcir la résine. L'étape suivante consiste à développer les motifs insolés. On trempe le substrat pendant 35 secondes dans une solution contenant le développeur (AZ 326 MIF) puis dans de l'eau distillée pendant 15 secondes pour arrêter le développement. Cette étape est importante pour éviter la sur-gravure. Lorsqu'elle est terminée, le wafer est mis à métalliser avec dépôt d'une couche d'accrochage en titane (3 nm) puis avec une couche d'or (70 nm). La dernière étape consiste à décoller le métal en dehors des motifs insérés (Lift-Off). Pour cela, on place le wafer dans une solution de « remover PG » à 62°C pendant 6 heures avec une agitation de 300 tr/min. Au bout de ce laps de temps, on rince à l'acétone et à l'alcool isopropylique pendant 5 minutes, puis on sèche sous azote. Grâce à cette technologie, nous avons pu travailler avec une large palette de longueur de canal (L) allant de 1 à 50 μm pour une largeur de canal (W) de 1000 μm .

Le dépôt du pentacène par évaporation sous vide est effectué après un nettoyage de substrat par exposition sous U.V. pendant 20 min. Une couche de pentacène de 40 nm d'épaisseur est déposée dans un bâti d'évaporation (Figure 55) à la vitesse de 0,1 $\text{\AA}/\text{s}$ à température de 25°C. La pureté du pentacène évaporé était supérieure à 99% (Polysis [177]).

1.2. Réalisation des transistors fibreux à base d'oligomère

Nous avons transposé la méthode de dépôt de couche pentacène sur un substrat plat à un substrat filaire. Nous avons choisi la configuration de « TC-BG » (Top Contact-Bottom Grille) (Figure 19) pour nos dispositifs. Un fil fin en acier inoxydable est utilisé comme substrat ainsi que pour la grille. Ce fil est un produit commercial (GoodFellow LS3352388 L O ACIER INOYDABLE AISI 302) dont le diamètre est de $250\ \mu\text{m}$. Il est fixé dans un petit cadre métallique ($10\ \text{cm} \times 30\ \text{cm}$) (Figure 80). Le fil est nettoyé dans une cuve à ultrason remplie d'une solution de dichlorométhane pendant 15 min, puis nettoyé toujours dans la cuve à ultrason par une solution d'isopropanol pendant 3 min. Après avoir été séché par un flux d'azote, le fil est prêt pour le dépôt de SiO_2 par le processus de PECVD. Théoriquement, le dépôt de couche de SiO_2 par PECVD est homogène. Actuellement, on dépose le SiO_2 en deux temps. Après le dépôt sur une face, on tourne la cadre de 180° et on effectue un dépôt de même durée sur l'autre face. De cette manière on améliore l'homogénéité de la couche sur la surface du fil en inox.

La deuxième phase concerne le dépôt du pentacène. Un revêtement de 40 nm est déposé uniquement sur un côté du fil en inox à la vitesse de $0,1\ \text{\AA}/\text{s}$. A la fin, les électrodes de drain et de source sont fabriquées en utilisant un masque pour la métallisation or. La longueur du canal (L) varie de $90\ \mu\text{m}$ à $210\ \mu\text{m}$. Comme la couche semi-conductrice ne couvre qu'un côté du fil en inox, la largeur de canal (W) est égale la moitié du périmètre de fil inox. La Figure 81 présente les électrodes métallisées sur le fil inox avec un revêtement de pentacène.



Figure 80 : La photo du fil inox fixé dans une cadre métallique ($10\ \text{cm} \times 30\ \text{cm}$)

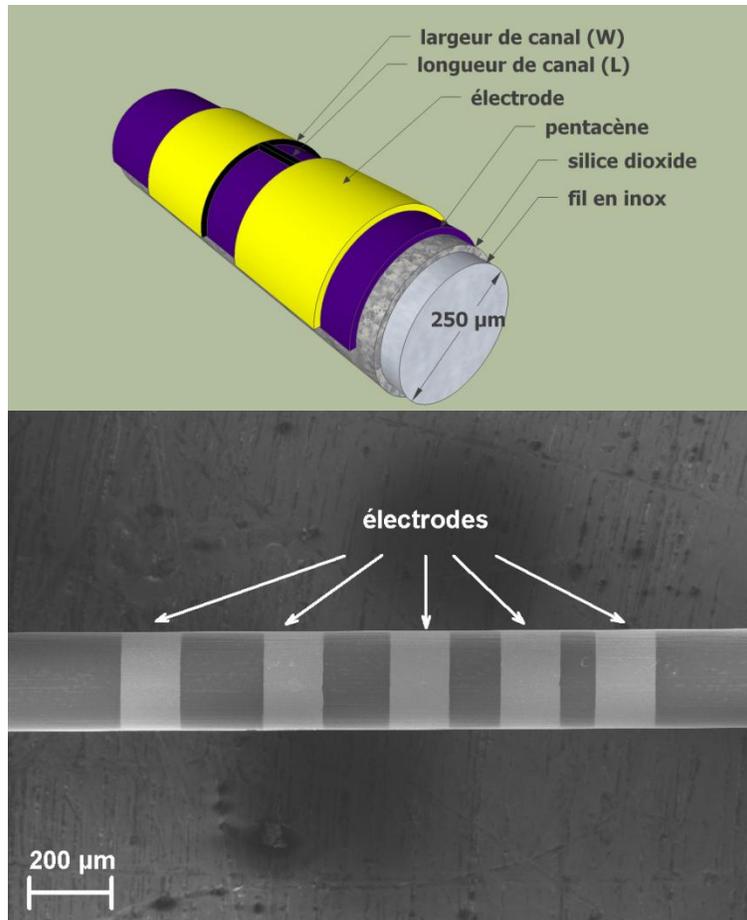


Figure 81 : (Haut) configuration du transistor fibreux (bas) image MEB de fil inox métallisé avec le revêtement de pentacène

2. Caractérisation des OFETs à base d'oligomère

2.1. Caractérisation des OFETs à base d'oligomère wafer

2.1.1. Caractéristiques électriques

Nous définissons ici le protocole qui nous a servi pour réaliser les caractérisations électriques. Pour l'OFET sur wafer, lors des mesures de caractéristiques de sorties, nous avons effectué nos mesures en simple balayage pour une tension V_d allant de 0 à -60 V, en appliquant une tension de grille V_{gs} allant de 0 à -60 V aussi. Pour les mesures de caractéristiques de transfert, nous avons balayé la tension de grille de $+60$ V à -60 V avec une tension de drain de -60 V.

Les Figures 82 et 83 représentent un exemple typique de caractéristiques de sorties et de transfert de transistors obtenus avec une longueur de canal de 50 μm et une largeur de canal de 1000 μm .

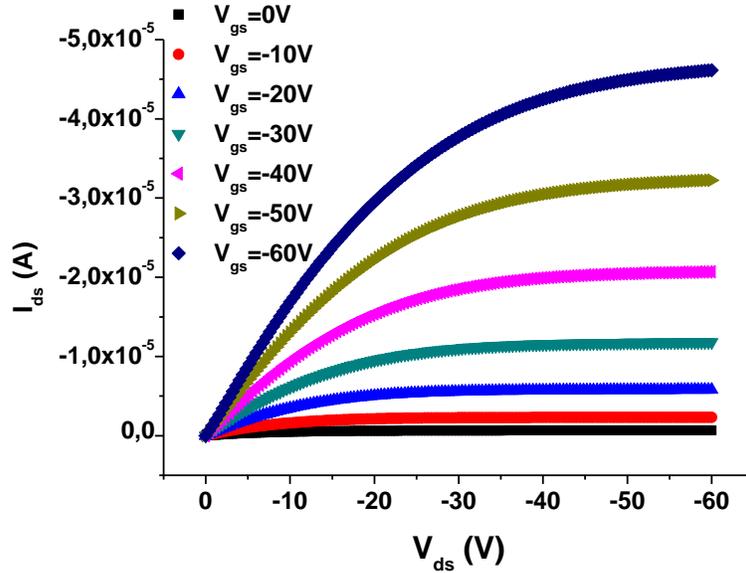


Figure 82 : Caractéristiques de sorties d'un OFET de pentacène sur wafer dopé n, couche SiO_2 de 200 nm avec une longueur de canal de 50 μm et une largeur de 1000 μm

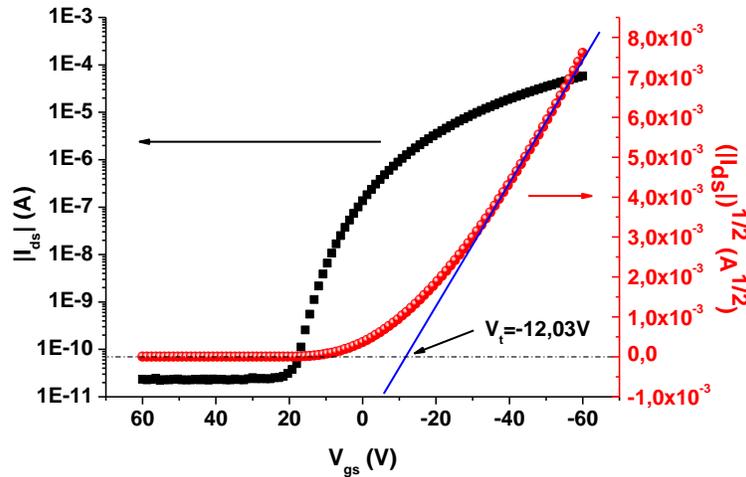


Figure 83 : Caractéristiques de transfert d'un OFET de pentacène sur wafer dopé n avec 200 nm de couche SiO_2 une longueur de canal de 50 μm et une largeur de canal de 1000 μm

On note que ce dispositif présente un régime linéaire et un régime saturé. Le courant ohmique est élevé et ce dispositif montre un courant de drain maximal (à $V_{gs} = V_{ds} = -60 \text{ V}$) de $-46 \mu\text{A}$. On constate que la tension de seuil est de $-12,03 \text{ V}$. Le rapport On/Off atteint $2,49 \times 10^6$. Sa mobilité est égale à $1,37 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Ces caractéristiques sont correctes pour un transistor organique sur un substrat plat.

2.1.2. Caractéristiques morphologiques

L'image de la couche de pentacène est présentée sur la Figure 84. Le dépôt présente toujours des îlots de grande taille avec une dimension de 0,4~0,5 μm . Cette grande taille provient de la faible vitesse d'évaporation de pentacène. Lorsque la vitesse de dépôt est faible, la taille des cristaux de matériau est grande. Selon le modèle de transport dit V.R.H. (Chapitre I Section 2.3.3), la grande taille des cristaux favorise le transport de charges, car la mobilité de charges est fortement limitée par les frontières des cristaux. Ainsi si les cristaux sont grands, il y a peu de frontières. Par conséquent, la mobilité de transport de charges est élevée. De plus, comme le substrat est plat, la couche de pentacène est homogène (RMS de l'épaisseur= 6,96 nm,). Cette homogénéité favorise aussi la mobilité élevée de charges.

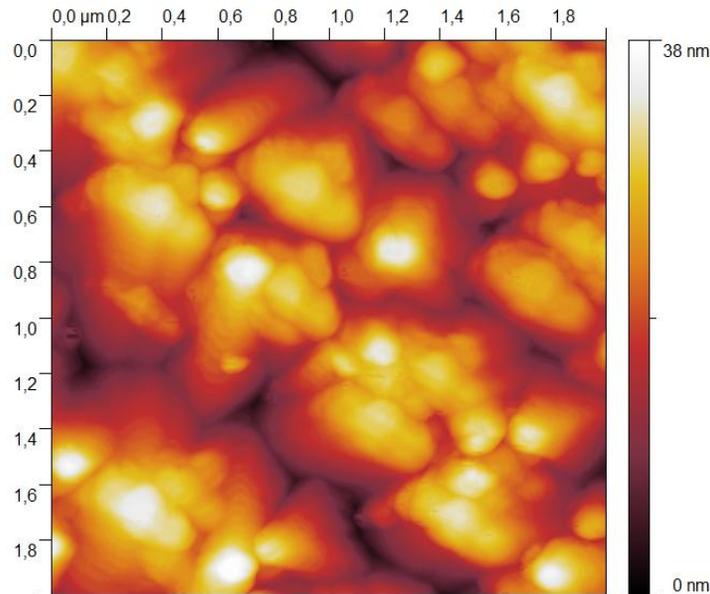


Figure 84 : Image AFM de 2 μm X 2 μm de pentacène évaporé sur le wafer de silicium n dopé avec une couche de SiO_2

2.2. Caractérisation des transistors fibreux à effet de champ à base d'oligomère

2.2.1. Epaisseur de couche isolante

Pour bien visualiser et mesurer l'épaisseur de la couche isolante (SiO_2) déposée par PECVD, le fil avec le revêtement de couche isolante est plongé dans la résine. La résine est coupée

perpendiculairement à l'axe du fil par un disque diamant. Après avoir été poli (Struers SiC-Paper grit 800, 1200, 2400, 4000) et ensuite par la poudre en Al_2O_3 (1 μm , 0,1 μm), la section de résine peut être observée sous le MEB. Avant d'être inséré dans la résine, le fil est métallisé par une couche d'or, ainsi les deux parties isolantes (la résine et la couche isolante) peuvent être bien distinguées sur les images MEB.

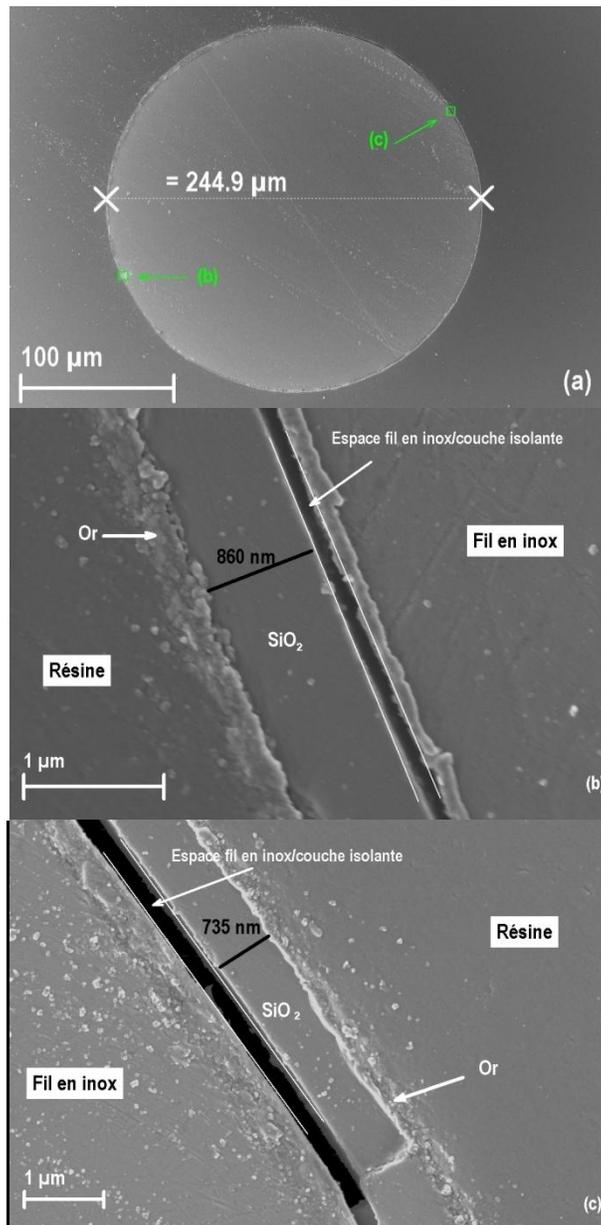


Figure 85 : Images du MEB d'une section de fil en inox avec les revêtements de SiO_2 et d'or

Sur la Figure 85, on constate qu'il y a une couche isolante complète autour du fil en inox. Toutefois, l'épaisseur de la couche isolante varie entre 700 nm et 900 nm. Cette valeur est

environ 2,3 à 3 fois plus grande que celle estimée (300 nm). Ce résultat provient de la forme du dépôt. La valeur estimée de 300 nm correspond à la couche de SiO₂ déposée sur un substrat plat comme le wafer. De plus, l'épaisseur de notre couche sur un fil en inox n'est pas homogène. Ainsi, dans tous les calculs des paramètres électriques qui suivent, on utilisera une valeur moyenne d'épaisseur de la couche de 800 nm (Figure 85b) qui sera considérée comme l'épaisseur réelle. On constate également que les profils du fil en inox et de la couche isolante ne sont pas lisses. Il faut noter que l'espace entre le fil en inox et la couche isolante est apparue pendant le polissage des échantillons. En fait, la couche isolante a été décollée pendant le polissage.

2.2.2. Caractéristiques électriques

Pour le transistor fibreux, le protocole de mesure utilisé dans la section précédente est employé. Les Figures 86 à 88 représentent un exemple de caractéristiques de sorties et de transfert de transistors fibreux obtenus pour une longueur de canal de 90 μm et une largeur de (125 × π) μm (Figure 81).

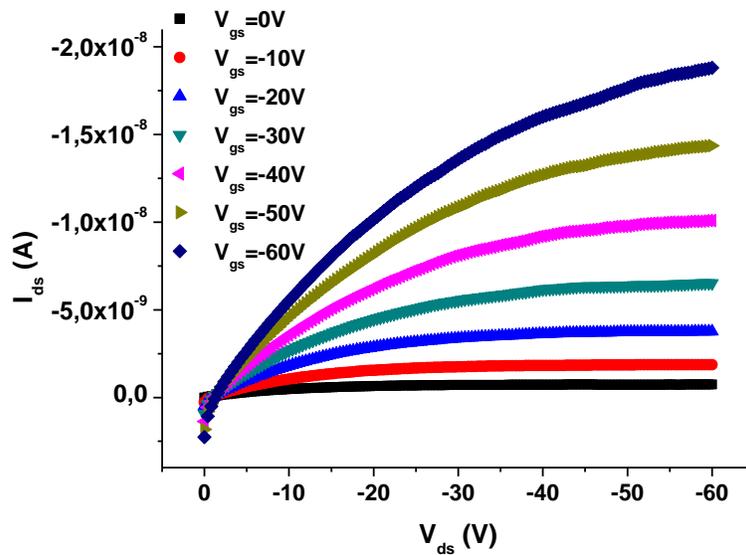


Figure 86 : Caractéristiques de sorties d'un transistor fibreux de pentacène avec 800 nm de couche SiO₂ pour une longueur de canal de 90 μm

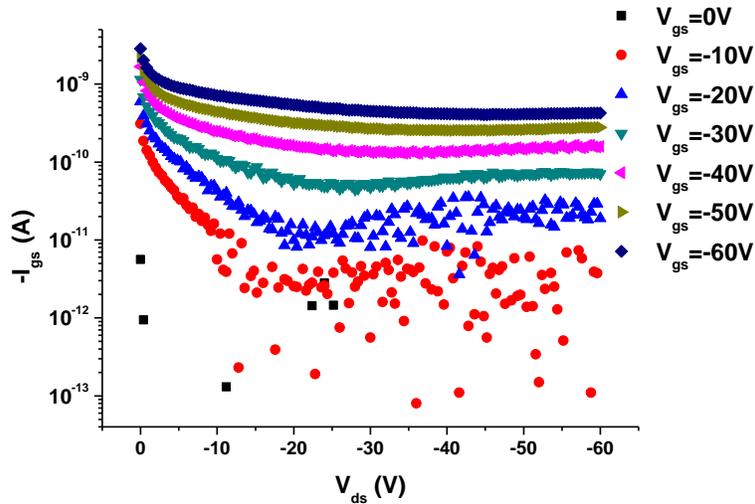


Figure 87 : Caractéristiques I_{gs} vs. V_{ds} d'un transistor fibreux pentacène avec 800 nm de couche SiO_2 pour une longueur de canal de 90 μm

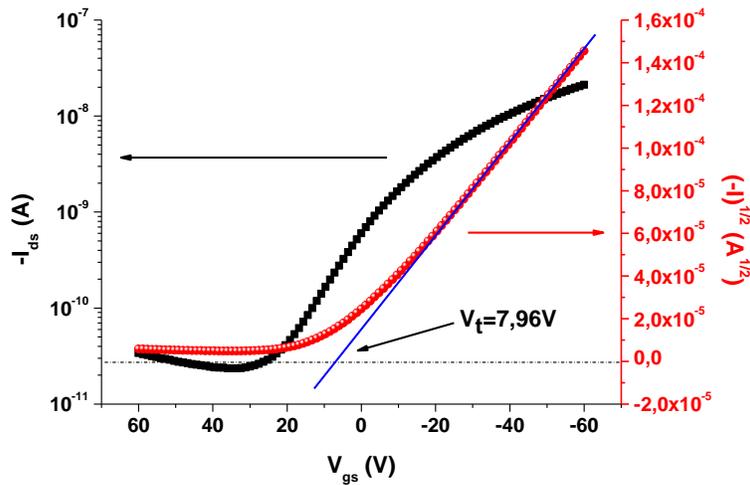


Figure 88 : Caractéristiques de transfert d'un transistor fibreux de pentacène avec 800 nm de couche SiO_2 pour une longueur de canal de 90 μm

Sur la Figure 86, le régime saturé apparaît de façon évidente pour les courbes avec une tension de grille supérieure à $-40 V$. Pour $V_{gs} = -50 \sim -60 V$, le courant I_{ds} n'est pas saturé. Ce phénomène peut être expliqué par la forme cylindrique du substrat. Puisque le substrat n'est pas plat, la qualité de la couche déposée est inférieure à celle déposée sur un substrat plat. Par conséquent, il y a des fuites électriques au travers la couche de SiO_2 . Cela devient plus important lorsque la tension de grille est élevée en valeur absolue, en effet sur la Figure 87 on constate que le courant à travers la grille est relativement élevé.

Ces fuites impliquent les origines des courbes de sorties différentes (avec la tension V_{gs} qui diminue l'origine se déplace vers le bas). Pour éviter ce phénomène, on peut gratter la couche

de pentacène autour des électrodes de drain et de source afin de diminuer la surface susceptibles de provoquer les fuites.

Le courant ohmique est faible et ce dispositif montre un courant de drain maximal de valeur $-18,80$ nA (pour $V_{gs} = V_{ds} = -60$ V). Ce courant est 245 fois plus faible que celui du transistor sur le wafer plat. On constate que la tension de seuil V_t est de $7,96$ V. Le rapport On/Off atteint de $7,32 \times 10^2$ et la mobilité est égale à $4,84 \times 10^{-4}$ cm²/V.s.

On constate que les performances des transistors fibreux sont inférieures à celles des OFETs. Ce phénomène est dû à la forme de transistor et à l'épaisseur de la couche SiO₂. Le rapport W/L pour le transistor fibreux est de $4,36$, inférieur à celui des OFETs (20 pour nos dispositifs). Normalement, pour un transistor à effet de champ, il faut avoir un rapport $W/L > 100$. Si cette valeur est inférieure à 10 , les performances diminuent fortement. De plus, d'après les Equations 8 et 10, le courant I_{ds} est directement proportionnel à cette valeur. La couche de SiO₂ est plus épaisse que celle des OFETs. Ainsi, le courant I_{ds} est plus faible dans le cas des transistors fibreux.

On constate aussi que la tension de seuil des transistors fibreux est décalée $+20$ V par rapport à celle des OFETs. La mobilité de charges est environs 283 fois plus petite que celle des OFETs. Ces deux paramètres sont influencés fortement par la qualité des couches déposées et par leur interface. Si la couche de diélectrique est irrégulière, la fuite de grille devient grande. Ainsi, le rapport On/Off est relativement faible. De plus, le nombre de pièges dans l'interface de la couche diélectrique - semi-conductrice augmente et le courant baisse. Enfin, le rapport On/Off diminue davantage. Par conséquent, la pente $\partial\sqrt{I_{ds}}/\partial V_{gs}$ devient petite et la tension de seuil est décalée dans le sens positif.

2.2.3. Caractéristiques morphologiques

L'image de la couche de pentacène est présentée sur la Figure 89. En comparaison avec l'image de l'OFET sur wafer, la taille moyenne des îlots est relativement faible, $0,1\sim 0,2$ µm. Le transport des charges est limité fortement par les bornes des îlots. Si dans le canal le nombre de bornes augmente, la mobilité de charges diminue. Par conséquent, le courant On est faible.

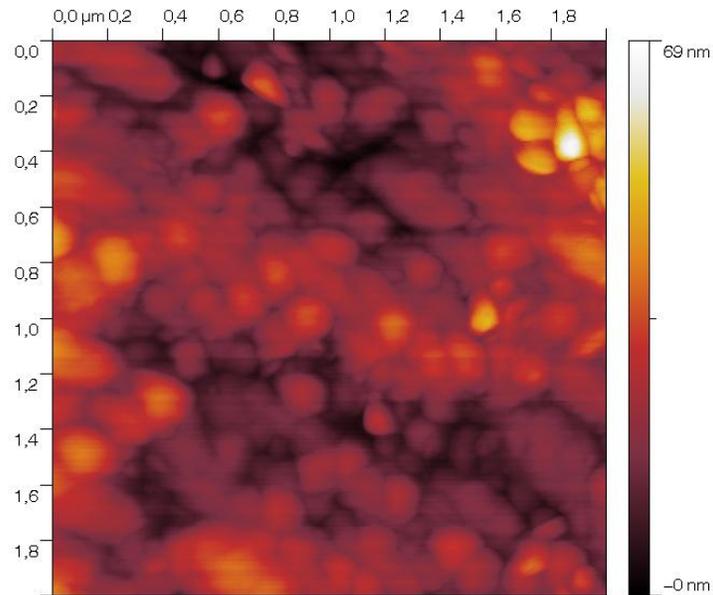


Figure 89 : Image AFM de 2 µm X 2 µm de pentacène évaporé sur fil inox avec une couche de SiO₂ de 800 nm

On constate que même si la vitesse de dépôt est faible ($0,07 \sim 0,1 \text{ \AA/s}$), on n'arrive pas à obtenir de grands îlots comme dans le cas de l'OFET sur wafer. Ceci peut s'expliquer par le substrat : fil en inox dont la surface courbée, et par l'existence de contraintes mécaniques (tension de surface). Ainsi il est plus difficile de déposer une couche homogène sur une surface courbée. La mobilité de charges diminue à cause de cette morphologie de surface du pentacène (RMS de l'épaisseur = 8,22 nm).

2.3. Bilan sur les transistors à base d'oligomère

Les mesures ont été effectuées sur 25 transistors à effet de champ sur substrat plat et sur 25 transistors fibreux. La distribution statistique des résultats est présentée sur les Figures 90 et 91.

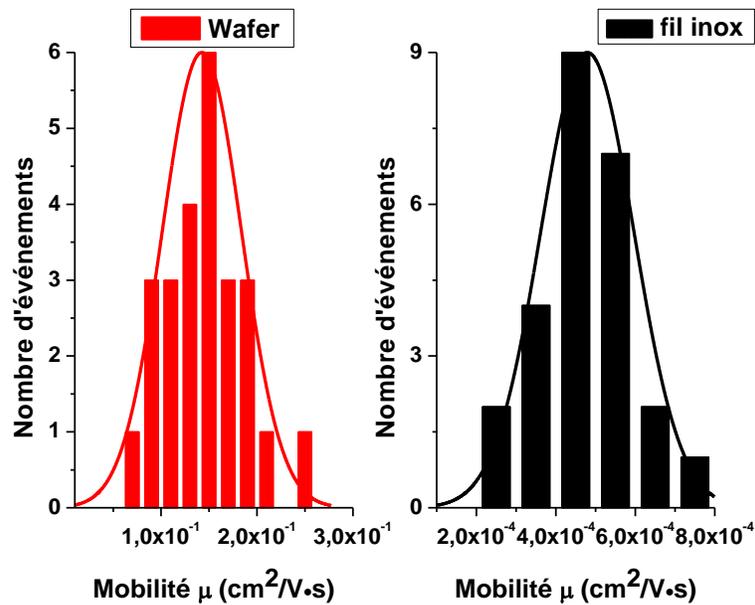


Figure 90 : Statistique sur les valeurs de mobilité pour les OFETs de pentacène sur wafer et les transistors fibreux

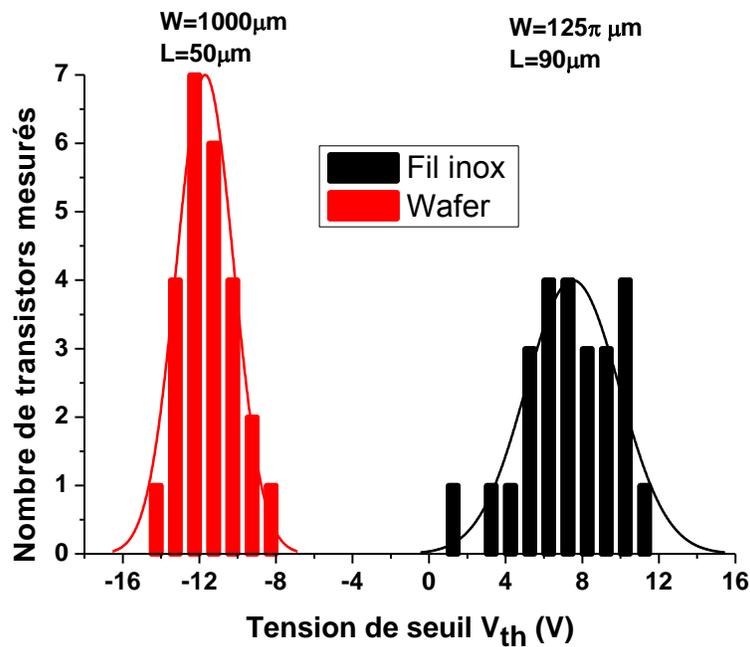


Figure 91 : Statistique sur les valeurs de tension de seuil pour les OFETs de pentacène sur wafer et les transistors fibreux

La mobilité moyenne des transistors fibreux est trois ordres de grandeur plus petite que celle des OFETs sur wafer plat. Cette diminution de la mobilité provient de la configuration du transistor et de la forme de substrat. Tout d'abord, le rapport W/L pour les OFETs sur le wafer est égale à 20, alors que ce rapport est inférieur à 5 pour les transistors fibreux et nous avons vu que la mobilité μ est inversement proportionnelle au rapport W/L (Equation 11).

Deuxièmement, la taille des cristaux de pentacène sur le transistor fibreux est plus petite que celle sur l'OFET. Le transport de charges est sérieusement influencé par le nombre de frontières des cristaux dans le canal. Si les cristaux sont petits, le courant maximal diminue à cause de la diffusion aux bornes de ces cristaux. Par conséquent, la mobilité diminue [178]. Le décalage de tension de seuil (Figure 91) résulte de cette diminution du courant maximal. La pente de la courbe $\sqrt{I_{ds}}$ vs. V_{gs} diminue aussi en sorte que l'intersection de la ligne droite simulée avec l'axe abscisse se déplace dans le sens positif. De plus, puisque la rugosité de la surface du fil en inox est plus importante que celle du wafer, l'homogénéité des couches déposées est mauvaise pour les transistors fibreux. Ainsi, les caractéristiques mesurées sont plus dispersées par rapport à celles de l'OFET.

En conclusion, le procédé utilisé pour des transistors fibreux par dépôt sous vide transposé de celui de la fabrication des OFETs ne semble pas donner des performances suffisantes, même si on obtient un vrai transistor fibreux. De plus ce procédé n'est pas adapté à une production en grande série afin de réaliser de transistors fibreux à faible coût.

3. Réalisation des OFETs à base de polymère

Dans cette section, on élabore un transistor fibreux à base de polymère par voie liquide. Les prototypes de transistor similaire sur wafer ont été élaborés pour effectuer une comparaison. Le polymère P3HT RR (Figure 5) est utilisé pour la couche semi-conductrice. Il est déposé par voie liquide (dip-coating). Les caractéristiques de transistors sur wafer et de transistors fibreux ont été étudiées.

3.1. Réalisation des OFETs à base de polymère sur wafer

Afin de faire une comparaison avec les transistors fibreux, nous avons élaboré des OFETs sur wafer silicium. Les configurations de la couche isolante et des électrodes sont identiques à celles des OFETs en pentacène. La couche semi-conductrice (P3HT RR) est déposée par voie trempage-tirage en utilisant une machine de « dip-coating » (Figure 51).

Le wafer recouvert d'une couche de SiO₂ de 200 nm d'épaisseur métallisé par la technique de « Lift-Off » est prêt pour le dépôt. C'est le même wafer qui a été utilisé pour la fabrication de

l'OFET à base d'oligomère. Afin d'obtenir la meilleure performance possible, on a choisi pour le dépôt la solution à la concentration de 0,1 mol/L, la vitesse optimale de tirage pour cette concentration est de 0,5 mm/min [179]. Le P3HT RR est dissous dans le chloroforme anhydre et la solution de dépôt est préparée dans la boîte-à-gants. Les polymères sont dispersés dans le solvant agitation ultrasonique pendant 10 min.

Selon la nature du solvant, du polymère et pour faibles vitesses (< 2 mm/min) le système peut basculer dans un état instable ou oscillant [30]. Ces instabilités conduisent à un dépôt d'épaisseur inhomogène, mais néanmoins périodique (Figure 92).

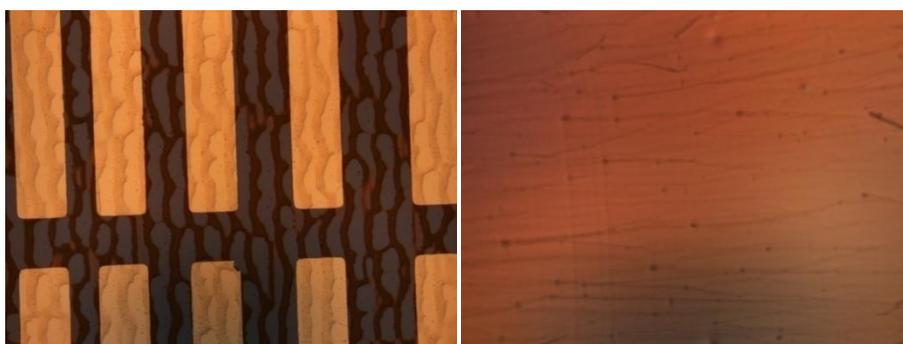


Figure 92 : Formation de stries sur les couches de P3HT RR déposées par trempage à faible vitesse (gauche) sans THF dans le solvant (droit) avec THF dans le solvant

Plusieurs hypothèses peuvent être formulées quant à l'origine de ces stries. L'hypothèse la plus probable est la création d'instabilités au niveau du ménisque créées par une variation de la tension superficielle du solvant. En effet, l'évaporation du solvant dans le ménisque est un processus endothermique. Par conséquent, le refroidissement consécutif à l'évaporation du solvant entraîne une modification de la tension superficielle du solvant et l'angle de mouillage du ménisque peut varier brutalement, entraînant une modification de l'épaisseur du film déposé. Il y a deux solutions pour pallier à ce problème : réaliser le dépôt en partant d'une solution chauffée ou trouver un solvant possédant une tension superficielle plus faible. Dans notre cas, nous avons choisi la deuxième voie et travaillé avec des solutions de P3HT RR dans des solvants constitués d'un mélange chloroforme/THF (tétrahydrofurane) dans la proportion 82-18 en volume. Avec ce mélange, nous disposons d'une solution stable pendant le temps de dépôt qui ne conduit pas à la formation de stries.

Après le dépôt, l'échantillon est chauffé à 170°C dans un four sous vide (10^{-2} mTorr) pendant 30 min.

3.2. Réalisation des transistors fibreux à effet de champ à base de polymère

Pour réaliser les transistors fibreux, le procédé de fabrication est similaire à celui des OFETs à base d'oligomère, seule modification : la couche semi-conductrice qui est déposée par voie trempage-tirage. La concentration de solution et la vitesse de dépôt sont identiques à celles des OFETs en P3HT RR. Après le dépôt, les échantillons sont déplacés dans un four tubulaire et chauffés pendant 1 h à 170°C. Cependant la taille du cadre métallique nous interdit, le chauffage sous vide.

4. Caractérisation des OFETs à base de polymère

4.1. Caractérisations des OFETs à base de polymère sur wafer

4.1.1. Caractéristiques électriques

Pour l'OFET en P3HT RR sur wafer, lors d'évaluation de caractéristiques de sorties, nous avons effectué nos mesures en simple balayage pour une tension V_d allant de 0 V à -60 V, en appliquant une tension de grille V_{gs} allant de 60 V à -60 V aussi. Pour les mesures de caractéristiques de transfert, nous avons varié la tension de grille de 60 à -60 V avec une tension de drain de -60 V.

Les Figures 93 et 94 représentent un exemple typique de caractéristiques de sorties et de transfert de transistors obtenus avec une longueur de canal de 50 μm et une largeur de canal de 1000 μm .

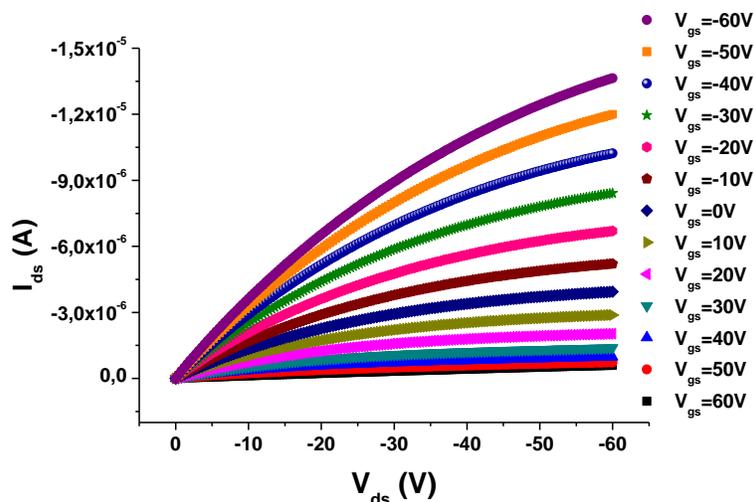


Figure 93 : Caractéristiques de sorties d'un OFET de P3HT RR sur le wafer n dopé, couche SiO₂ de 200 nm avec une longueur de canal de 50 μm et une largeur de 1000 μm

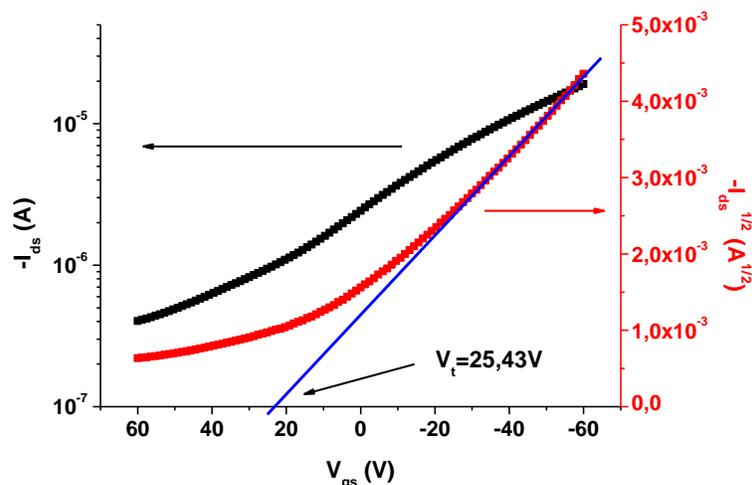


Figure 94 : Caractéristiques de transfert d'un OFET de P3HT RR sur le wafer n dopé avec 200 nm de couche SiO₂ avec une longueur de canal de 50 μm et une largeur de canal de 1000 μm

On constate que le régime de saturation pour ce dispositif n'apparaît pas de manière évidente (Figure 93). Le courant ohmique est élevé et ce dispositif montre un courant de drain maximal (à $V_{gs} = V_{ds} = -60 \text{ V}$) de $-19 \mu\text{A}$. On note que la tension de seuil est de 25,43 V. Le rapport On/Off est $1,59 \times 10^2$. La mobilité est égale à $1,47 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Cette valeur de mobilité est d'un ordre de grandeur plus petite que celle dans la référence [179]. Cela provient de l'existence d'un phénomène de dopage par manque d'un stockage sous vide pendant 7 jours : le potentiel d'ionisation de P3HT se situe aux alentours de $-4,9 \text{ eV} \sim -5 \text{ eV}$, avec de telles valeurs, le P3HT RR est susceptible de réagir avec l'oxygène de l'air et former un complexe oxygène-polymère qui va avoir pour conséquence de doper le semi-conducteur [180]. Les dispositifs sont préparés à l'air et pendant cette préparation les charges résiduelles créées vont

parasiter le fonctionnement du transistor. Une des conséquences directes en est par exemple un fort décalage de la tension de seuil V_t et une augmentation du courant I_{Off} à cause de la forte conductivité dans le volume du canal. Dans notre cas, le courant Off est de l'ordre de 10^{-7} A ($V_{gs} = 60$ V, $V_{ds} = -60$ V). Néanmoins, si les dispositifs sont stockés sous vide ($\sim 10^{-7}$ Torr) pendant 7~10 jours, ils seront dédopés [30]. Par conséquent, la mobilité et le rapport I_{On}/I_{Off} augmentent et la tension de seuil est décalée dans le sens négatif.

4.1.2. Caractéristiques morphologiques

La Figure 95 monte les images AFM de hauteur et de phase pour la couche de P3HT RR déposée par voie trempage-tirage. La surface de la couche P3HT RR est très plate et homogène (RMS = 4,4 nm). Sur l'image de phase, on remarque de petites fibrilles. Il apparaît clairement une organisation préférentielle du P3HT RR sous forme de nano-bâtonnets fortement anisotropes de quelques nanomètres de large à plusieurs micromètres de long. Pour des raisons pratiques, nous utiliserons indistinctement dans le texte les dénominatifs de fibrilles, nano-fibrille, nanorods ou structure fibrillaire pour parler de ces nano-bâtonnets. Notons que le terme de fibrille n'est pas rigoureusement exact dans la mesure où les bâtonnets ne présentent pas une section circulaire, mais plutôt rectangulaire. Ce type de structure fibrillaire a déjà été largement observé dans le cas du P3HT RR [181-182].

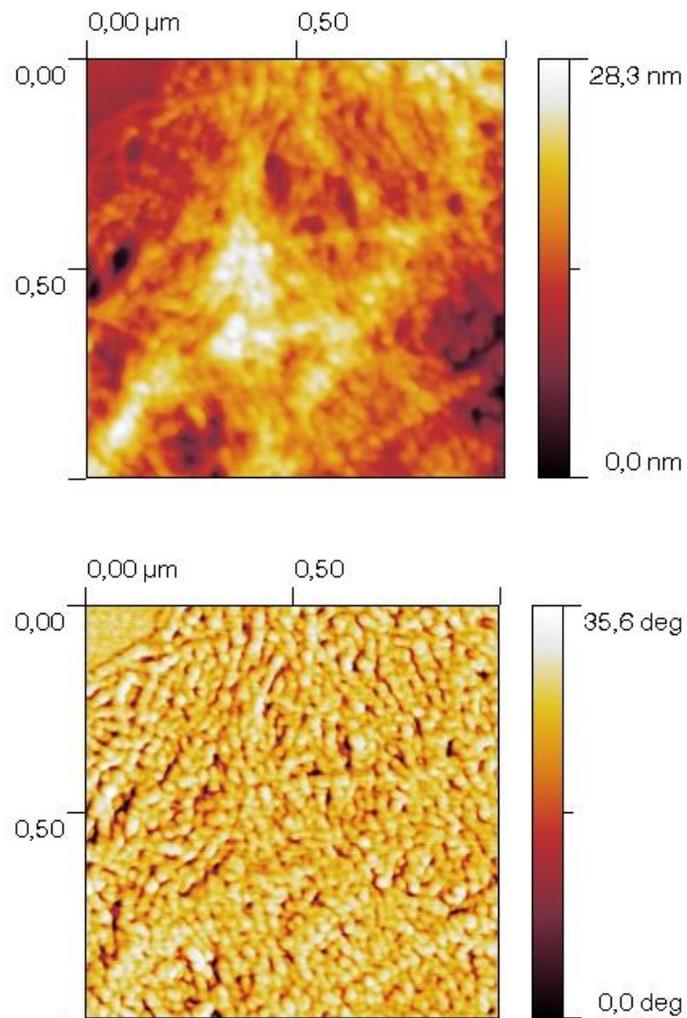


Figure 95 : Image AFM de 1 μm X 1μm de P3HT déposé sur wafer avec une couche de SiO₂ de 200 nm (haut) image en hauteur (bas) image en phase

Ainsi, dans le cas de trempage, le dépôt à faible vitesse est propice à une bonne structuration du semi-conducteur et dans ce cas, les chaînes polymères ont plus de temps pour s'organiser lors de la formation du film solide. On observe alors une forte structuration sous forme de fibrilles.

4.2. Caractérisations des transistors fibreux à effet de champ à base de polymère

4.2.1. Caractéristiques électriques

Pour le transistor fibreux utilisant le P3HT RR, nous utilisons le même protocole de mesure que dans la section précédente. Les Figures 96 et 97 montrent un exemple de caractéristiques de sorties et de transfert pour des transistors fibreux ayant une longueur de canal de $90\ \mu\text{m}$ et une largeur de $(125 \times \pi)\ \mu\text{m}$.

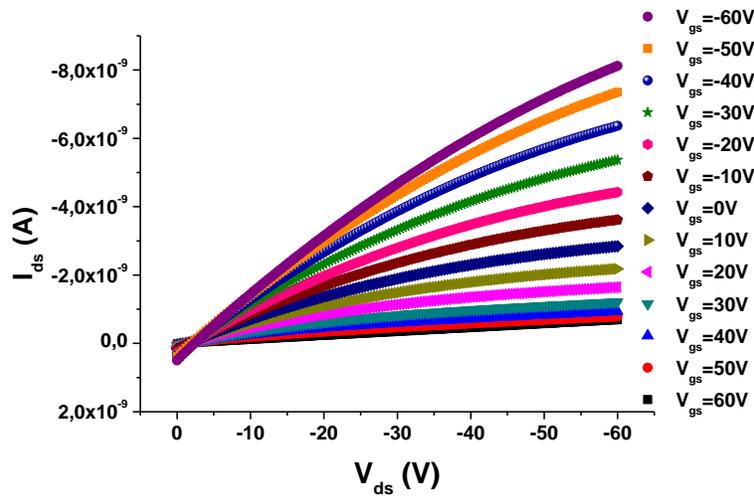


Figure 96 : Caractéristiques de sorties d'un transistor fibreux de P3HT RR avec 800 nm de couche SiO_2 pour une longueur de canal de $90\ \mu\text{m}$

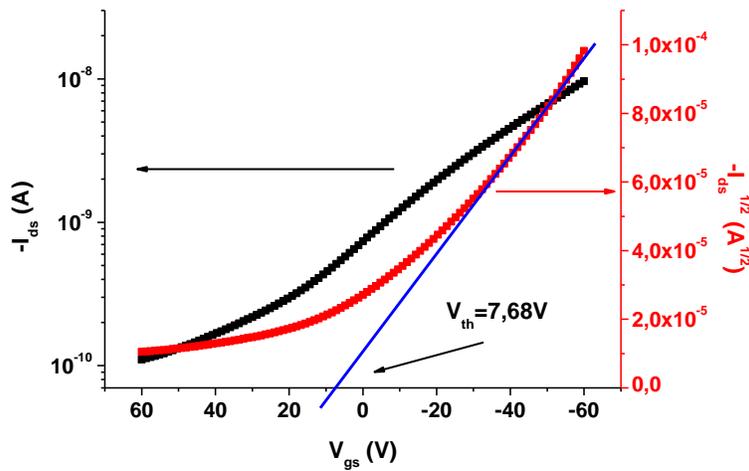


Figure 97 : Caractéristiques de transfert d'un transistor fibreux de P3HT RR avec 800 nm de couche SiO_2 pour une longueur de canal de $90\ \mu\text{m}$

Comme des transistors fibreux avec la couche en pentacène, on constate dans les courbes de sortie un courant de fuite à travers la couche isolante. Le rapport de courant I_{On}/I_{Off} est de 87,4. Cette faible valeur provient de la valeur élevée du courant Off. En effet, comme nous l'avons expliqué dans la section précédente, le P3HT RR est oxydé à l'air, sa conductivité augmente et par conséquent le courant Off augmente. La mobilité de charges est égale à $2,16 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. La tension de seuil est décalée dans le sens négatif et a pour valeur $-7,68 \text{ V}$.

4.2.2. Caractéristiques morphologiques

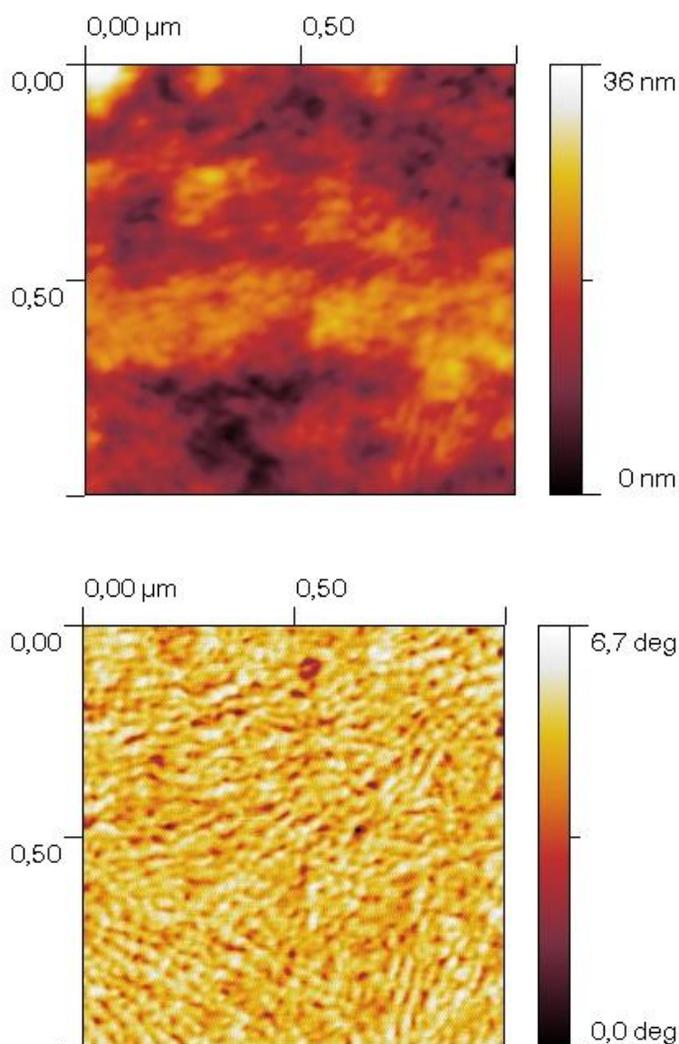


Figure 98 : Image AFM de 1 μm X 1 μm de P3HT RR déposé sur le fil en inox avec une couche de SiO₂ de 800 nm (haut) image en hauteur (bas) image en phase

La Figure 98 présente les images AFM de hauteur et de phase de la couche de P3HT RR déposée par voie trempage-tirage. La surface de la couche de P3HT RR est plate et homogène (RMS = 5,6 nm). Sur l'image de phase, comme la couche P3HT sur wafer, les petites fibrilles sont présentées. Il semble que ces fibrilles sont plus petites que celles de la couche P3HT RR sur wafer. Par contre, les fibrilles se forment de manière densifiée comme celles sur wafer.

A partir des mesures de RX, d'AFM, de MEB et de TEM, des modèles de la structure fibrillaire du P3HT RR ont été proposés dans la littérature [182-183]. De manière générale, les modèles décrivent la fibrille comme étant composée de chaînes alignées perpendiculairement à l'axe longitudinal de la fibrille et assemblées par empilement π le long de cet axe. Les chaînes sont assemblées en hauteur et déterminent l'épaisseur de la fibrille par inter-digitation des groupements latéraux. Le schéma simplifié est présenté sur la Figure 99.

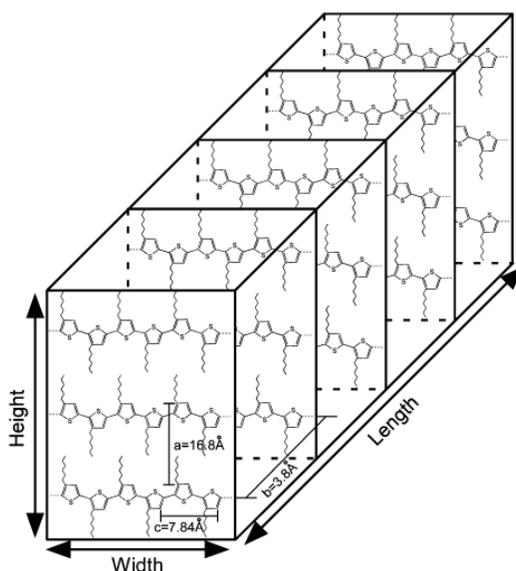


Figure 99 : Structure simplifiée montrant l'arrangement supposé des chaînes P3T RR à l'intérieur d'une fibrille [182]

Ainsi, l'organisation des fibrilles devient un facteur important pour la mobilité des charges. De manière générale, les charges se forment à l'interface de la couche isolante et la couche semi-conductrice. Si la surface de substrat est plate, la surface de la couche isolante déposée est plate et les fibrilles ont plus de chance de former une couche bien organisée. C'est le cas du wafer silicium. Dans le cas d'un fil en inox, la surface est courbée et la tension superficielle n'est pas homogène. Il en résulte que la qualité de l'interface entre la couche isolante et la couche semi-conductrice est mauvaise, les fibrilles n'arrivent pas à s'organiser et procurer une mobilité

élevée à la couche. C'est le cas de transistor fibreux sur le fil en inox. La Figure 100 présente la différence entre les transistors sur wafer et ceux sur fil en inox. Donc, même si les images AFM de la surface de la couche P3HT RR sur le transistor fibreux ressemblent à celles sur wafer, la mobilité de charges pour les transistors fibreux est plus faible que celle des OFETs sur wafer.



Figure 100 : Schéma de l'organisation des fibrilles à l'interface de canal

4.3. Bilan sur les transistors à base de polymère

Les mesures ont été effectuées sur 26 transistors à effet de champ à base de polymère sur substrat plat et sur 26 transistors fibreux. La distribution statistique des résultats est présentée sur les Figures 101 et 102. Il faut noter que pour les transistors fibreux la fuite de courant à travers la couche isolante est fréquente. Ceci provient du risque de contact direct entre le fil en inox et le polymère dû au dépôt en solution pouvant augmenter le degré de liberté de polymère. Ce phénomène est particulièrement présent lorsqu'il y a un défaut de dépôt de la couche isolante. Selon les figures, on constate que la mobilité de charges des transistors fibreux est deux ordres de grandeur plus faible que celle des OFETs sur wafer. La tension de seuil est décalée dans le sens négatif pour les transistors fibreux en comparaison avec les OFETs sur wafer.

La plus faible mobilité concernant les transistors fibreux provient de la plus mauvaise organisation des fibrilles de polymère à l'interface de canal. Le décalage de tension de seuil pour les transistors fibreux provient probablement de la configuration du transistor, du rapport W/L ou de la façon d'effectuer le recuit. On constate aussi un décalage de la tension de seuil dans le

sens négatif lorsque le rapport W/L diminue. Ce décalage avait également été constaté par Wang et al [184].

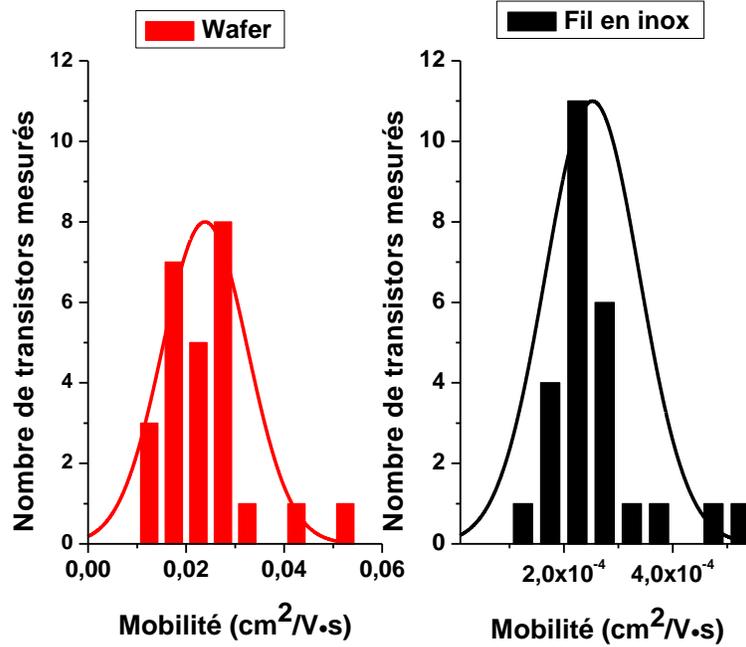


Figure 101 : Statistique sur les valeurs de mobilité pour les OFETs de P3HT RR sur wafer et les transistors fibreux sur les 26 transistors

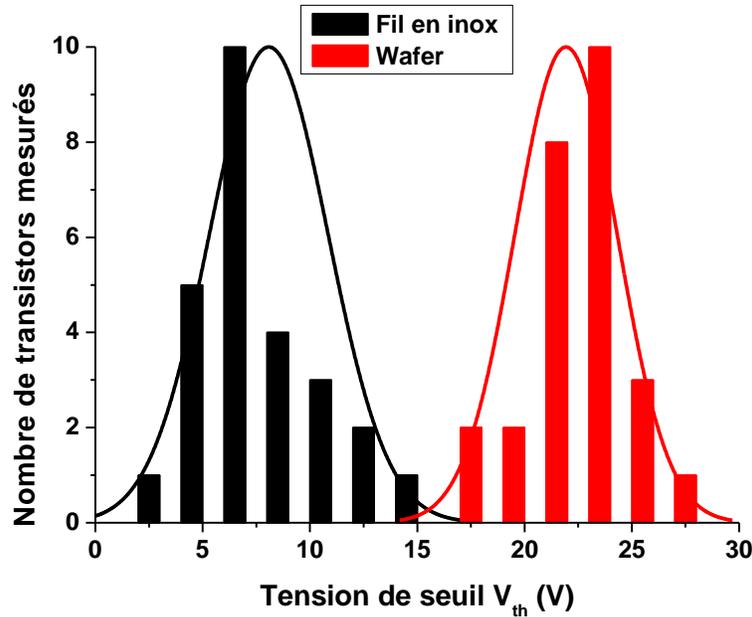


Figure 102 : Statistique sur les valeurs de tension de seuil pour les OFETs de P3HT RR sur wafer et les transistors fibreux sur les 26 transistors

Les transistors fibreux à base de polymère peuvent être réalisés par voie liquide pour la couche semi-conductrice. C'est un avantage pour la fabrication en série. Mais, comme le procédé

d'élaboration est effectué à l'air libre, l'oxyde va doper le polymère en sorte que le courant Off augmente et le rapport On/Off diminue. Ce défaut peut être évité par dé-dopage sous vide (10^{-7} Torr, pendant 7 jours). Toutefois, ce procédé n'est pas pratique pour une utilisation industrielle textile.

5. Conclusion

Par transposition de la mise en œuvre des OFETs classiques, on peut élaborer des transistors fibreux en utilisant le même procédé de fabrication et les mêmes matériaux. Les transistors fibreux peuvent être réalisés en utilisant l'oligomère ou le polymère sur un substrat filaire.

La mobilité moyenne de charges des transistors fibreux en pentacène varie entre 4×10^{-4} et $6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Elle est 250 fois plus petite que celle des OFETs sur wafer. La baisse de la valeur de la mobilité des charges provient de la diminution de la taille des cristaux de pentacène ($0,1 \sim 0,2 \text{ }\mu\text{m}$). Selon le modèle dit V.R.H., la mobilité est proportionnelle à la taille du cristal de matériau semi-conducteur. Comme la surface de substrat du transistor fibreux est courbée, la couche isolante déposée n'est pas homogène. Il est difficile de déposer une couche isolante dont la surface est lisse par le procédé PECVD (d'où une taille de cristaux plus petite). Quant à la tension de seuil, elle est décalée dans le sens positif. Comme le courant On est plus faible, la pente de $\partial\sqrt{I_{ds}}/\partial V_{gs}$ diminue. Ainsi, l'intersection de la partie linéaire avec l'axe des abscisses est décalée dans le sens positif. En ce qui concerne sa mise en œuvre, le procédé de fabrication des transistors fibreux comprend une phase de dépôt sous vide (PECVD et évaporation sous vide). Ainsi, il est difficile de réaliser des transistors fibreux en continu afin de diminuer leur coût.

Pour les transistors fibreux à base de polymère, c'est le procédé de « trempage-tirage » par voie liquide qui est employé pour leur élaboration. Cette méthode permet de réaliser le dépôt de couche semi-conductrice sur le substrat filaire en continu. Le P3HT RR est choisi comme matériau semi-conducteur. Il est soluble dans le chloroforme et possède une mobilité élevée. La mobilité moyenne de charges de ces transistors fibreux est d'environ $2,0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Puisque le dépôt de couche semi-conductrice s'effectue dans l'air, il y a dopage de la couche semi-conductrice par l'oxygène avec par conséquent un courant Off relativement élevé et un rapport On/Off diminuant fortement. De plus, l'organisation des fibrilles de P3HT RR est moins bien orientée que celle des OFETs sur wafer, Le transport de charges étant anisotrope le long

de fibrilles, la mobilité de charges des transistors fibreux est deux ordres de grandeur plus faible que celle des OFETs sur le wafer. La valeur du rapport W/L et le procédé de recuit décalent la tension de seuil de transistors fibreux dans le sens positif.

Même si les propriétés électriques des transistors fibreux sont moins bonnes que celles des OFETs sur wafer plat, elles sont proches de celles des transistors à effet de champ. Les dispositifs décrits présentent un régime linéaire et un régime de saturation. Ces composants sont élaborés sur un substrat filaire et peuvent être intégrés dans une structure textile. Le point faible reste le procédé de fabrication qui nécessite un dépôt par évaporation sous vide inadapté à la fabrication industrielle textile.

Chapitre VI

Réalisation et Caractérisations des Transistors Fibreux Organiques Electrochimiques

Dans ce chapitre, les transistors fibreux organiques électrochimiques réalisés dans le cadre de nos travaux de recherche sont étudiés. La couche conductrice est enduite par voie liquide sur le fil textile. Les transistors électrochimiques sont élaborés sous plusieurs formes géométriques. Les circuits électroniques intégrés aux structures textiles sont également réalisés.

1. Réalisation des transistors électrochimiques

La réalisation des transistors électrochimiques se décompose en trois phases : enduction du fil textile, mise en place de l'électrolyte puis intégration dans un tissu. Dans notre cas, on enduit un fil textile (Kevlar ou coton) d'une couche de PEDOT:PSS, ensuite, on prépare l'électrolyte et enfin on intègre les transistors dans un tissu sous diverses formes géométriques.

1.1. Enduction d'un fil textile d'une couche conductrice

L'enduction du fil est faite par une solution de PEDOT:PSS (Clevios™ F CPP 105 D [185]). C'est une solution aqueuse bleu foncée dont une composition est donnée dans le Tableau 7. Le Clevios™ P est la solution aqueuse conductrice avec 1,2~1,4% de PEDOT:PSS en masse. L'isopropanol sert à abaisser le point d'ébullition de la solution. Le N-Methyl-2-pyrrolidone est utilisé pour activer l'évaporation des solvants [186]. Le Dynol™ est un surfactant et Silquest® est un promoteur d'adhérence en polysulfure [187].

Tableau 7 : Contenu de la solution Clevios™ F CPP 105 D

Composant	% en masse
Clevios™ P	42,92
N-Methyl-2-pyrrolidone	2,58
Silquest® A 187™	0,86
Isopropanol	53,34
Dynol™ 604	0,30
Total	100,00

Des fils en Kevlar et en coton sont choisis comme substrat d'enduction. Le diamètre du multifilament en Kevlar est de 200 µm. Le titre du fil coton est de 25Nm/2 (soit 100m/8g). Le fil en Kevlar est enduit par la société « Coatema™ Coating Machinery GmbH » par la méthode d'enduction laminaire (Figure 103). La vitesse de fil est de 0,5 mm/min. La température de l'air chaud pour le séchage est de 90°C. C'est un système « roll-to-roll » permettant de réaliser une fabrication en grande série.

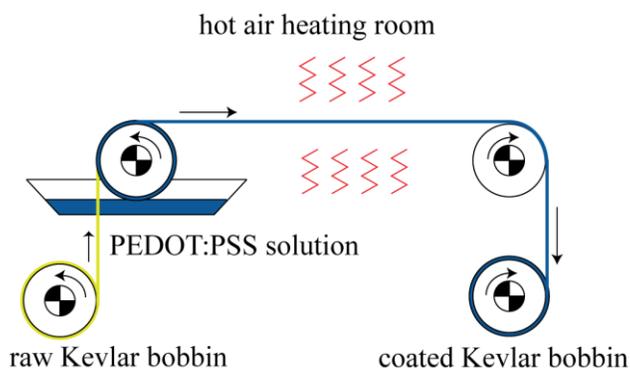


Figure 103 : Schéma d'enduction en continu de polymère PEDOT:PSS sur le multifilament en Kevlar

Le fil en coton est enduit par voie « trempage-tirage » en utilisant un montage développé dans notre laboratoire (Figure 52). Le principe du procédé est présenté sur la Figure 104. Le fil enduit est séché dans un four tubulaire (Nabertherm® RT 50-250/11) ou par un décapeur (Steinel® HG 2310 LCD). La vitesse de passage est de 0,5 mm/min. La température de chauffage est d'environ 80~150°C. Le montage est installé sous une hotte aspirante.

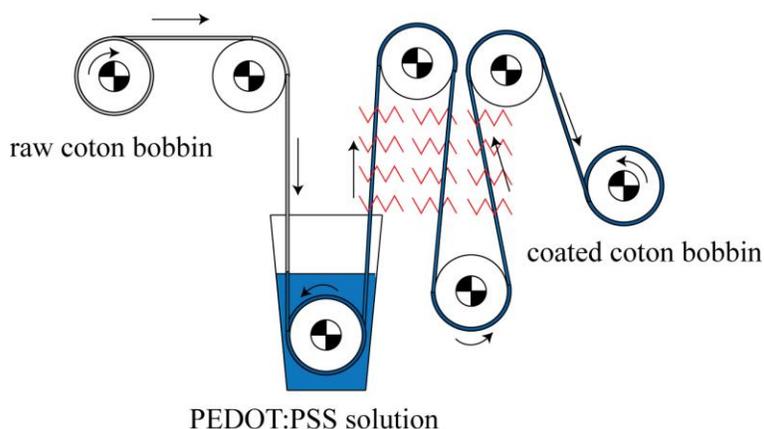


Figure 104 : Schéma d'enduction par voie « trempage-tirage » en continue de polymère PEDOT:PSS sur le fil en coton

1.2. Préparation de l'électrolyte

L'électrolyte est composé de 33% en masse de PSS (Poly(StyrèneSulfonaté)), 12% en masse de Glycol, 8% en masse de D-sorbitol et 0,1 M de NaClO_4 . Le Tableau 8 montre un exemple de poids des composants pour préparer 5 g d'électrolyte.

La solution électrolytique jaune transparente est prête à utiliser après avoir été homogénéisée par ultrasons pendant 10 min. Elle peut être conservée pendant plusieurs mois au froid à une température de 4 à 6°C.

Tableau 8 : Contenant de l'électrolyte

Composant	Masse
Eau distillé	2,35 g
PSS (Poly(StyrèneSulfonaté))	1,65 g
Glycol	0,6 g
D-sorbitol	0,4 g
NaClO ₄ solide	32,9 mg
Total	5 g

1.3. Mise en œuvre d'un transistor

On élabore les transistors fibreux électrochimiques sous deux formes différentes : « croisé » et « ligne parallèle ».

1.3.1. La topologie du transistor « croisé »

Deux fils avec un revêtement de PEDOT:PSS sont croisés sur un support plastique avec les vis métalliques (Figure 105a). La hauteur des fils peut être réglée par les vis de manière précise. Les deux fils ne doivent pas se toucher pour éviter le contact électrique direct. Ensuite, une goutte de la solution électrolytique est ajoutée au niveau du croisement des fils. Après avoir été chauffé à 65°C pendant 10 min, l'électrolyte devient solide et transparent (Figure 105b).

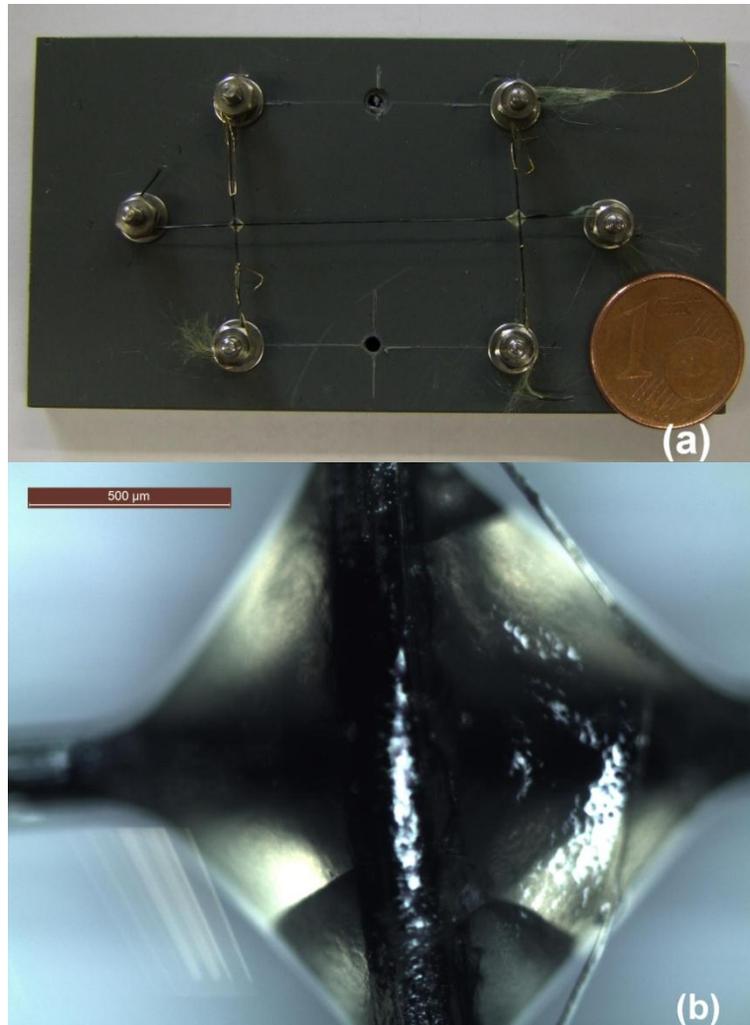


Figure 105 : (a) Deux transistors fibreux électrochimiques sont fixés sur un support plastique par les vis métalliques sous forme croisée (b) photo du croisement des fils avec un électrolyte

Dans cette configuration, les deux fils sont symétriques au niveau de la topologie, l'un de ces fils peut fonctionner comme drain et source, et l'autre comme grille et vice versa.

L'intégration de ce type de transistor fibreux dans un tissu possède un inconvénient, la goutte d'électrolyte après séchage, forme une callosité, qui modifie la sensation de douceur lors du toucher de ce tissu.

1.3.2. La topologie de transistor « ligne parallèle »

Afin d'éviter l'inconvénient vu précédemment et d'optimiser le transistor fibreux électrochimique pour des applications textiles nous avons développé une nouvelle technique de

réalisation permettant la fabrication de transistor sous forme de filaments parallèles. Le procédé d'élaboration de dispositif est présenté sur la Figure 106.

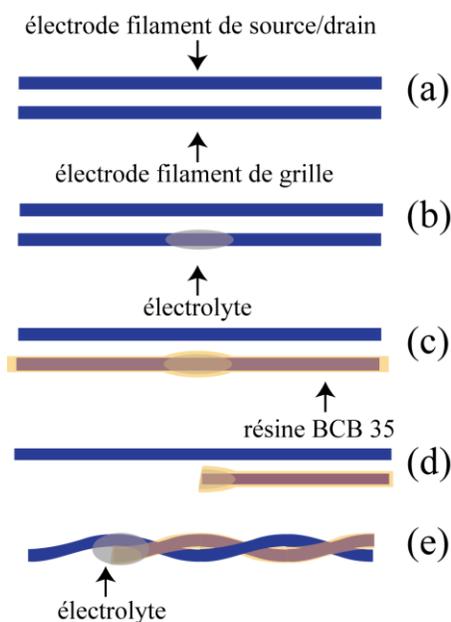


Figure 106 : Procédé d'élaboration de transistor fibreux sous la forme « ligne parallèle »

On enduit deux fils avec un revêtement de PEDOT:PSS. Le premier sera filament drain/source et le second sera le filament de grille (Figure 106a). Une goutte de solution électrolytique est mise en place sur un fil avec le revêtement de PEDOT:PSS (Figure 106b). Après solidification de l'électrolyte (par chauffage), le fil est enduit par une couche isolante de résine BCB35 (CYCLOTENE™ 3022-35) (Figure 106c). Ce fil est ensuite coupé au niveau de l'électrolyte (Figure 106d) et assemblé avec un autre fil revêtu de PEDOT:PSS par torsion. Enfin, les deux fils sont « collés » par une deuxième goutte fine d'électrolyte (Figure 106e). Un revêtement de résine BCB35 sert à éviter de mettre les deux fils en contact électrique.

Puisque cette forme est dissymétrique, l'un des filaments fonctionnera comme drain et source, l'autre comme grille (Figure 107). Cette forme de transistor est facile à intégrer dans un tissu ou autre structure textile étant donné qu'il se présente sous forme d'un fil classique avec un contact d'un côté et deux de l'autre côté. De plus, il n'y a pas de limitation au niveau de la longueur.

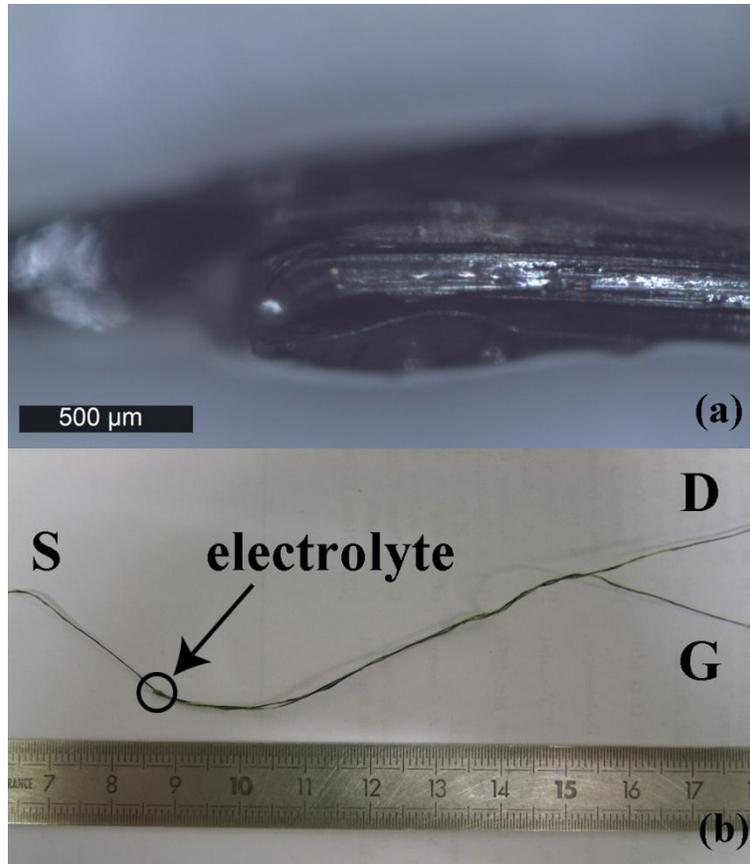


Figure 107 : (a) Photo d'électrolyte mise en place dans un transistor fibreux sous la forme des filaments parallèles (b) photo d'un transistor fibreux électrochimique

2. Caractérisation des transistors électrochimiques

2.1. Caractéristiques morphologiques

Le PEDOT:PSS peut être enduit sur un fil composé de monofilaments. Sur la Figure 108, on constate qu'il y a une couche de PEDOT:PSS autour des monofilaments en Kevlar. De plus la solution peut pénétrer et rester dans les interstices. Selon l'image MEB (Figure 109), on constate que l'épaisseur de la couche PEDOT:PSS est d'environ 5~7 μm et que sa surface est homogène.

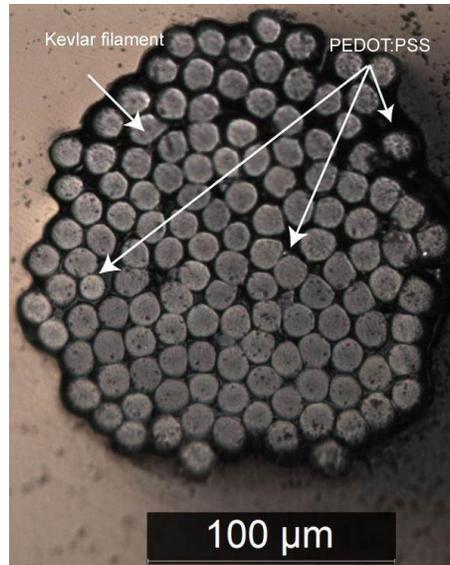


Figure 108 : Photo de section de filament en Kevlar avec un revêtement de PEDOT:PSS

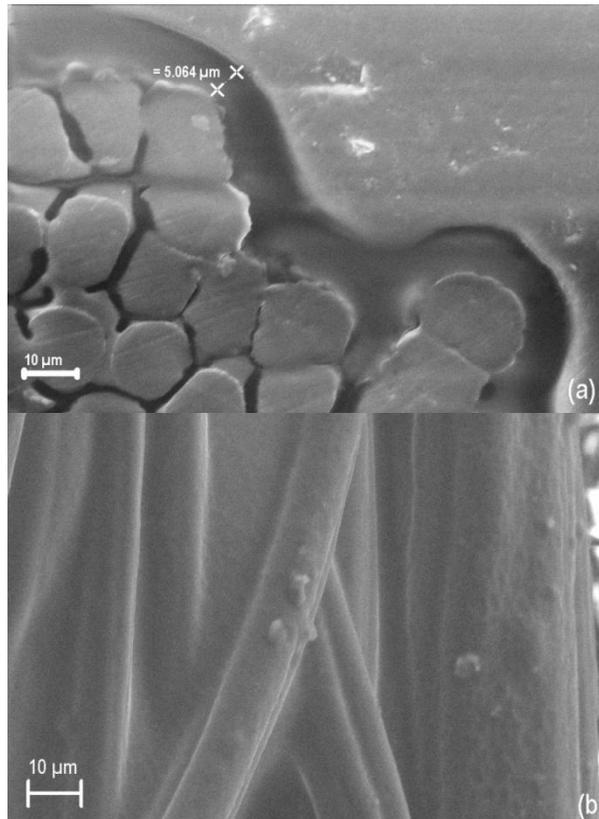


Figure 109 : Image MEB de la section (a) et de la surface (b) de multifilament en Kevlar avec un revêtement de PEDOT:PSS

Le fil en coton enduit par le PEDOT:PSS ne possède pas de couche conductrice observable sur le pourtour du fil (Figure 110). Par contre, il y a une couche conductrice mince autour des fibrilles (Figure 111). La masse linéique du fil enduit est de 8,806g/100m.

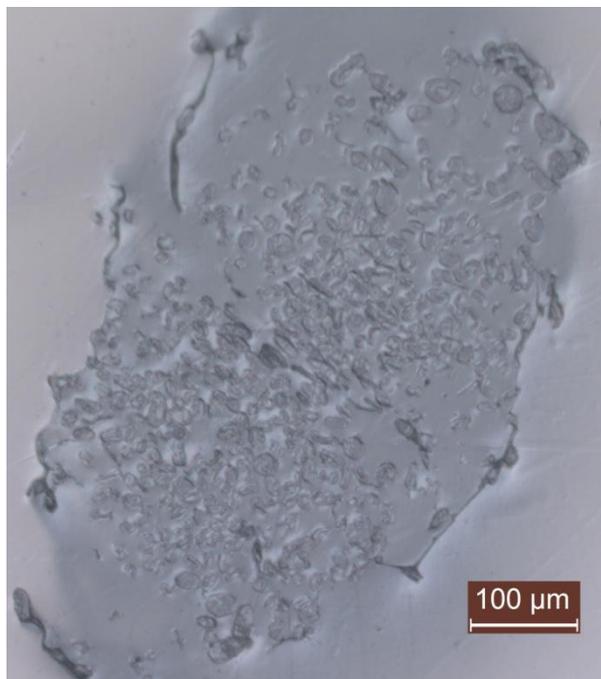


Figure 110 : Photo de section du fil en coton enduit par PEDOT:PSS

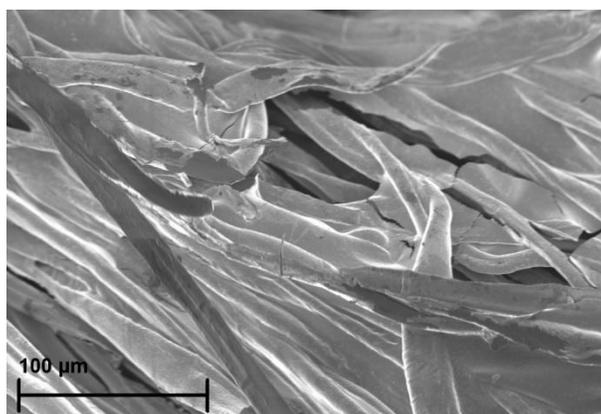


Figure 111 : Image MEB de la surface du fil en coton enduit par PEDOT:PSS

2.2. Caractéristiques électriques

2.2.1. Résistance du fil conducteur

Afin de connaître la résistivité de la couche PEDOT:PSS, la solution de PEDOT:PSS est déposée sur une lame en silice par le procédé de « spin-coating » (500 tr/min pendant 30 s et puis chauffée à 105°C pendant 10 min). La résistance carrée est mesurée par la méthode des « quatre pointes » et l'épaisseur de la couche est mesurée à l'aide d'un profilomètre. La

résistivité est calculée par l'Equation 24. Une résistivité de $3,58 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ est obtenue pour la couche PEDOT:PSS pure.

La résistance du fil avec le revêtement de PEDOT:PSS est mesurée par la méthode des « deux pointes » sur une distance aléatoire. La résistance linéique du fil en coton est d'environ 26,82 k Ω /cm (Figure 112). En utilisant la même méthode de mesure, la résistance linéique du fil en Kevlar est évaluée à 13,83 k Ω /cm (Figure 113).

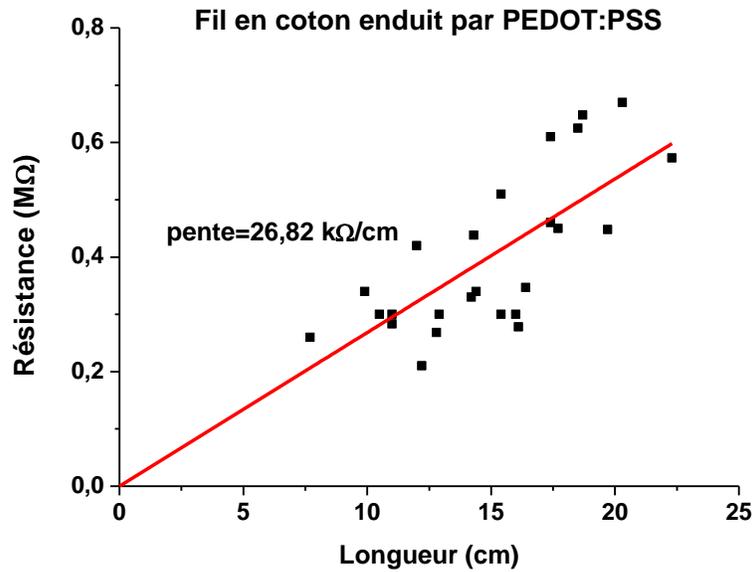


Figure 112 : Résistance linéique du fil en coton enduit par PEDOT:PSS

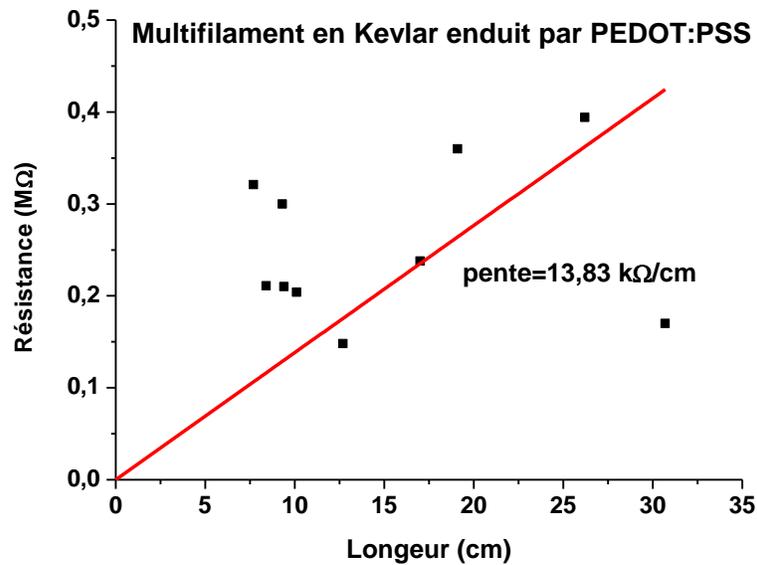


Figure 113 : Résistance linéique du multifilament en Kevlar enduit par PEDOT:PSS

Nous constatons que la résistance linéique du fil en Kevlar est deux fois plus faible que celle du fil en coton. Ceci s'explique par la facilité d'enduction pour le substrat de filaments continus. L'image MEB de la section du fil en Kevlar permet de mesurer l'épaisseur de la couche de PEDOT:PSS, cette dernière peut être estimée à 5~7 μm . La résistance linéique théorique peut alors être calculée par l'expression suivante :

$$R_{\text{lin,théo}}|_{\text{Kevlar}} = \frac{R}{L} = \frac{\rho}{S} = \frac{\rho}{2\pi r \times d} = \frac{3,58 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}}{2\pi \times 10^{-2} \text{ cm} \times 6 \times 10^{-4} \text{ cm}} = 0,95 \text{ k}\Omega/\text{cm}$$

où R [Ω] représente la résistance, L [cm] la longueur du fil mesuré, ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$] la résistivité, S [cm^2] la surface de section de la couche PEDOT:PSS, r [cm] le rayon du fil et d [cm] l'épaisseur de la couche PEDOT:PSS.

Cette valeur théorique calculée est plus faible que la valeur mesurée. La différence peut être expliquée par les défauts de la couche conductrice au niveau de la continuité. Puisqu'il n'y pas de force d'adhésion importante entre le PEDOT:PSS et le fil en Kevlar, il est difficile de mettre en place une couche continue et homogène sur une longue distance. De plus, le multifilament est composé de monofilaments continus sans torsion. Ces monofilaments se séparent facilement. Par conséquent, la continuité de la couche enduite peut être influencée par le mouvement de ces monofilaments au cours de l'enduction. Quant au fil en coton, même si sa résistance linéique est relativement plus élevée par suite de l'absence d'une couche épaisse autour du fil, la dispersion des résultats est plus faible que celle du fil en Kevlar. Puisque le PEDOT:PSS peut se lier au coton par la liaison d'hydrogène et que les fibrilles sont serrées entre elles par la torsion, le PEDOT:PSS peut être absorbé dans les interstices des fibrilles et créer un réseau conducteur continu. Par contre, la résistance réelle est plus importante que celle théorique calculée par l'expression suivante.

$$R_{\text{lin,théo}}|_{\text{Coton}} = \frac{R}{L} = \frac{\rho}{S} = \frac{\rho \times \rho_{\text{dens}}}{m/L} = \frac{3,58 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm} \times 1,01 \text{ g/cm}^3}{8,06 \times 10^{-5} \text{ g/cm}} = 0,45 \text{ k}\Omega/\text{cm}$$

où ρ_{dens} [g/cm^3] représente la densité de la couche PEDOT:PSS séchée [188], m [g] la masse.

Dans les deux cas, les différences importantes entre les résultats théoriques de la résistance linéique et les résultats mesurés sur nos échantillons peuvent s'expliquer par les discontinuités locales du matériau conducteur.

2.2.2. Caractéristiques électriques des transistors fibreux en Kevlar

2.2.2.a. Caractéristique électriques des transistors fibreux sous la forme

« croisée » sur le fil en Kevlar

Comme nous avons discuté dans le chapitre II section 2.5.1, le résultat de mesure électrique est fortement influencé par la vitesse de mesure. Ainsi, nous avons obtenu des courbes de sortie différentes correspondant à des vitesses de balayage différentes pour un transistor électrochimique fibreux sur un fil en Kevlar sous sa forme « croisée » (Figure 114). Le protocole de mesure est présenté dans le Tableau 9. Avant chaque série de mesure, le transistor est stabilisé dans un boîtier pendant 2 h en garantissant que le PEDOT:PSS revient dans son état initial oxydé.

Tableau 9 : Protocole de mesure pour le transistor électrochimique fibreux sous la forme « croisée » sur le fil en Kevlar

	Courbes de sortie	Courbe de transfert
V_{ds}	$0 \rightarrow -1,5 \text{ V}$	$-1,5 \text{ V}$
V_g	$0 \rightarrow 2 \text{ V}$	$0 \rightarrow 2 \rightarrow 0 \text{ V}$
v_{mesure}	$0,01 \rightarrow 10 \text{ V/s}$	$0,01 \rightarrow 10 \text{ V/s}$

Lorsque la vitesse de balayage est rapide (10 V/s), il n'y a pas de régime de saturation. Et le courant drain-source, I_{ds} , à $V_{gs} = 1,5 \text{ V}$ est élevé par rapport aux autres vitesses de balayage. Il en résulte que le canal n'est pas « pincé » par la tension de drain. Le déplacement des cations dans l'électrolyte et la réaction redox sont plus lents que la mesure. La mesure est plus rapide que le processus de réduction électrochimique du PEDOT:PSS. Ainsi, le régime de saturation n'est pas observable et le courant n'est pas fortement diminué. Pour une mesure faite à la vitesse de 1 V/s, le courant de canal, I_{ds} , baisse pour la tension de grille de 1 V. Ceci provient de la réaction redox provoquée par cette tension de grille. Lorsque la grille est polarisée positivement, les cations sont « poussés » vers le canal, le canal est réduit électrochimiquement et le courant du canal diminue fortement. Pour la mesure à vitesse encore plus faible (100 mV/s et 10 mV/s), nous avons constaté que pour une tension de grille de 0 V ou 0,5 V le courant du canal augmente avec la tension de drain-source, puis baisse et enfin reste constant. Ce phénomène provient du pincement du canal induit par la réaction redox provoquée par la tension de grille et la tension de drain. Cette faible vitesse de mesure est considérée comme pratique pour caractériser le transistor. Ceci veut dire que la constante de temps du transistor

est assez élevée. Nous allons donc utiliser cette vitesse pour faire les mesures électriques. Nous constatons aussi que le courant est assez faible lorsque la tension de grille est égale à 1,5 V.

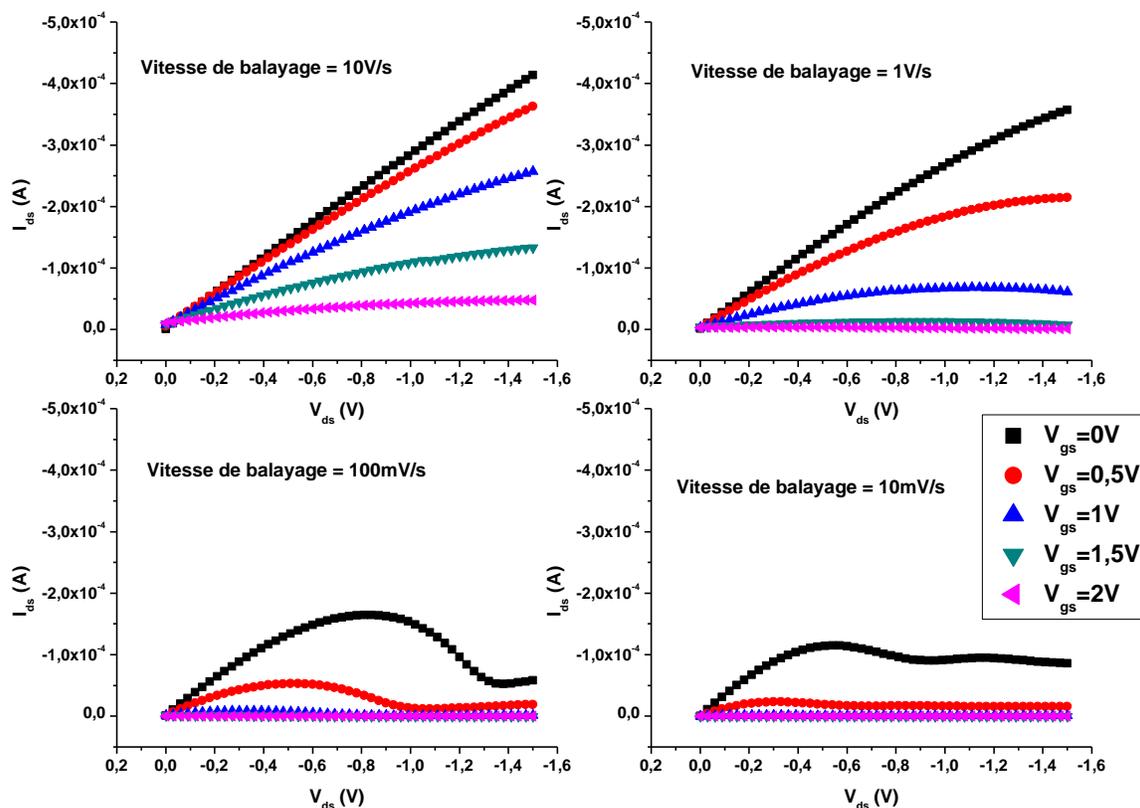


Figure 114 : Caractéristiques de sorties d'un transistor électrochimique fibreux sous la forme « croisée » en Kevlar en fonction des différentes vitesse de balayage

En regardant les mesures de caractéristiques de transfert, lorsque la vitesse de mesure est faible (10 mV/s et 100 mV/s), le courant du canal baisse de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-7} (rapport On/Off= $1,9 \times 10^3$ pour une vitesse de mesure de 10 mV/s). Cependant, lorsque cette vitesse est élevée (1 V/s et 10 V/s), le courant ne diminue pas de manière évidente. Ce phénomène peut être également expliqué par la vitesse de réaction redox et celle de déplacement des ions dans l'électrolyte. Afin d'observer la courbe de transfert de manière correcte, la vitesse de mesure doit être faible.

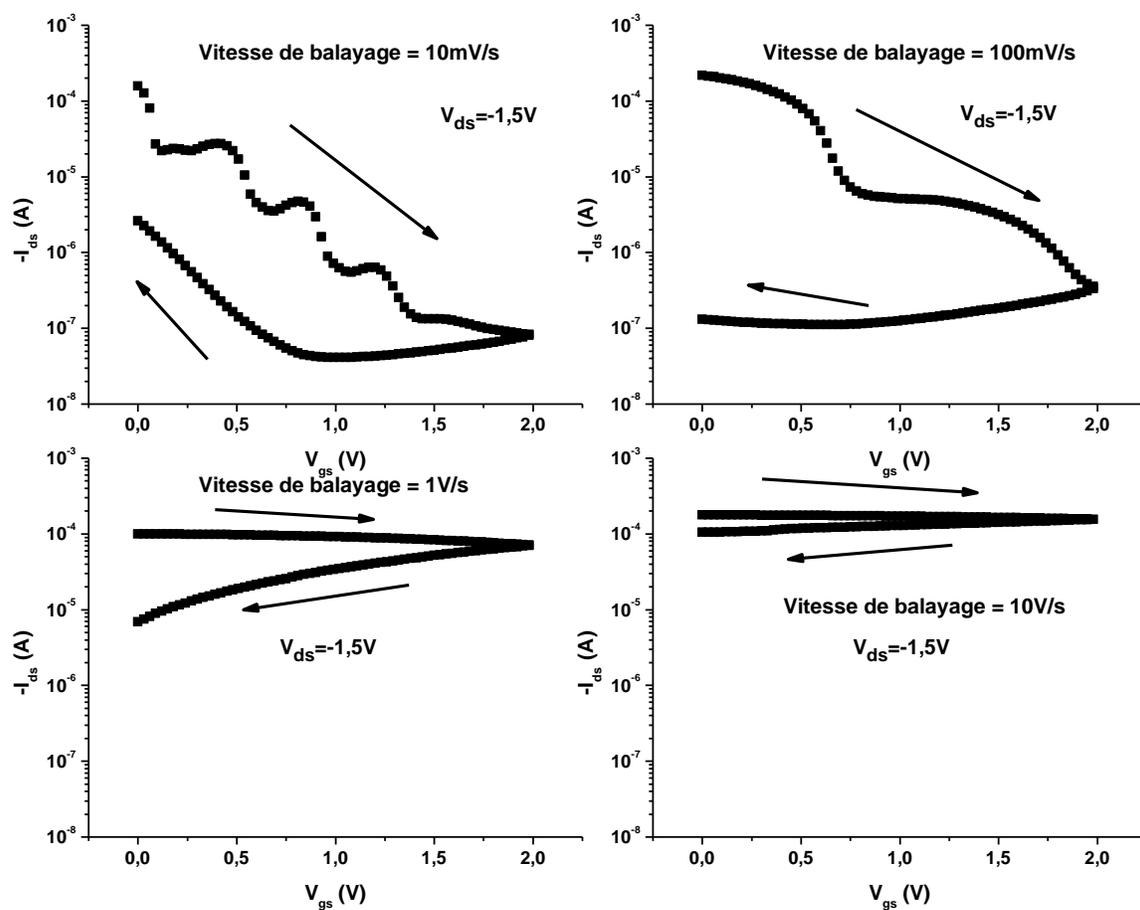


Figure 115 : Caractéristiques de transfert d'un transistor électrochimique fibreux sous sa forme « croisée » en Kevlar en fonction des différentes vitesses de balayage

2.2.2.b. Caractéristiques électriques des transistors fibreux sous la forme

« ligne parallèle »

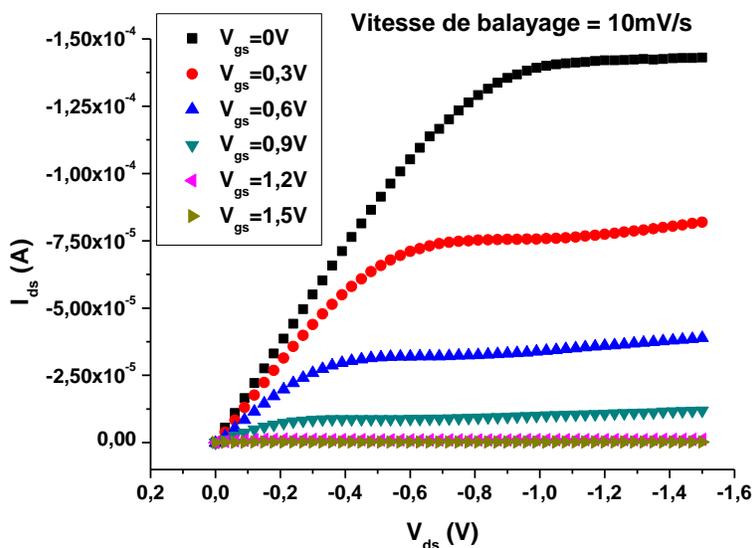


Figure 116 : Caractéristiques de sortie d'un transistor électrochimique fibreux sous la forme « ligne parallèle » en Kevlar

Les courbes de sortie de transistors fibreux sous la forme « ligne parallèle » présentées sur la Figure 116 sont similaires à celles de transistor fibreux sous sa forme « croisée ». A faible vitesse de mesure (ici 10 mV/s), les courbes présentent un régime linéaire et un régime de saturation. La seule différence réside dans le régime linéaire. Les courbes montrent une faible résistance parasite (voir $|V_{ds}| > 1$ V) qui provient de l'augmentation de surface de l'électrolyte. Puisque l'électrolyte est un polymère conducteur ionique, il y a une fuite de grille au travers l'électrolyte. Cette fuite crée une résistance parasite. La caractéristique de transfert est elle aussi similaire à celle de transistors fibreux sous forme « croisée » (Figure 117).

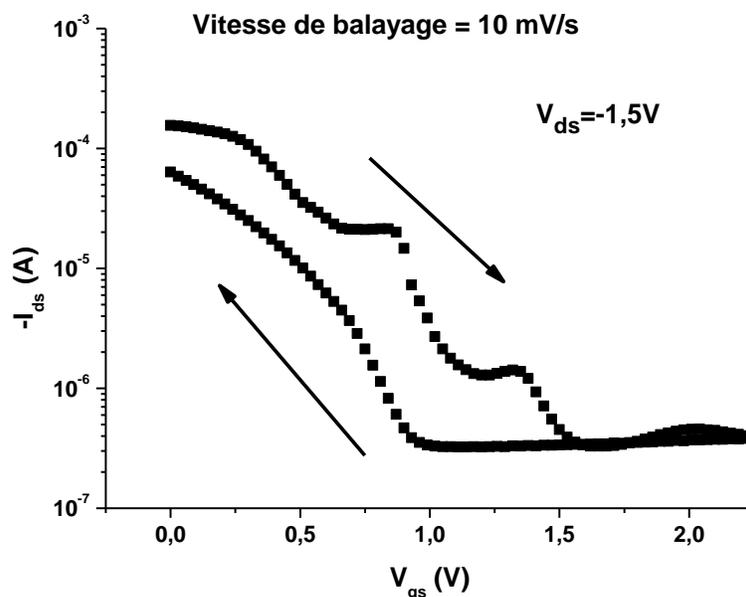


Figure 117 : Caractéristique de transfert d'un transistor électrochimique fibreux en Kevlar sous la forme « ligne parallèle »

Nous constatons que le courant « Off » de transistor fibreux sous forme « ligne parallèle » est légèrement plus élevé que celui de transistor fibreux sous forme « croisée ». Ce phénomène proviendrait de la résistance parasite.

2.2.3. Caractéristique électriques des transistors fibreux en coton

Les performances électriques du transistor fibreux électrochimique sur un fil en coton sont équivalentes à celles de transistor sur le multifilament en Kevlar. Les caractéristiques de sortie et de transfert d'un transistor fibreux sur un fil en coton sous forme « croisée » sont données sur la Figure 118. Puisque la conductivité du fil en coton enduit par le PEDOT:PSS est plus faible que celle du fil en Kevlar, le courant « On » est plus faible que celui du transistor sur le fil en Kevlar. Le rapport de On/Off est environ $1,22 \times 10^2$, ce qui est un ordre de grandeur plus faible que pour les transistors fibreux en Kevlar. Ce phénomène se rattache au fait qu'il n'y a pas de couche épaisse en PEDOT:PSS autour du fil. Ainsi, le courant « On » est relativement élevé. De plus, la viscosité de l'électrolyte est élevée et en conséquence, il ne peut pas facilement pénétrer aux interstices des fibrilles. Ainsi, il est probable que le PEDOT:PSS dans les interstices des fibrilles ait des difficultés à être réduit électrochimiquement par l'électrolyte.

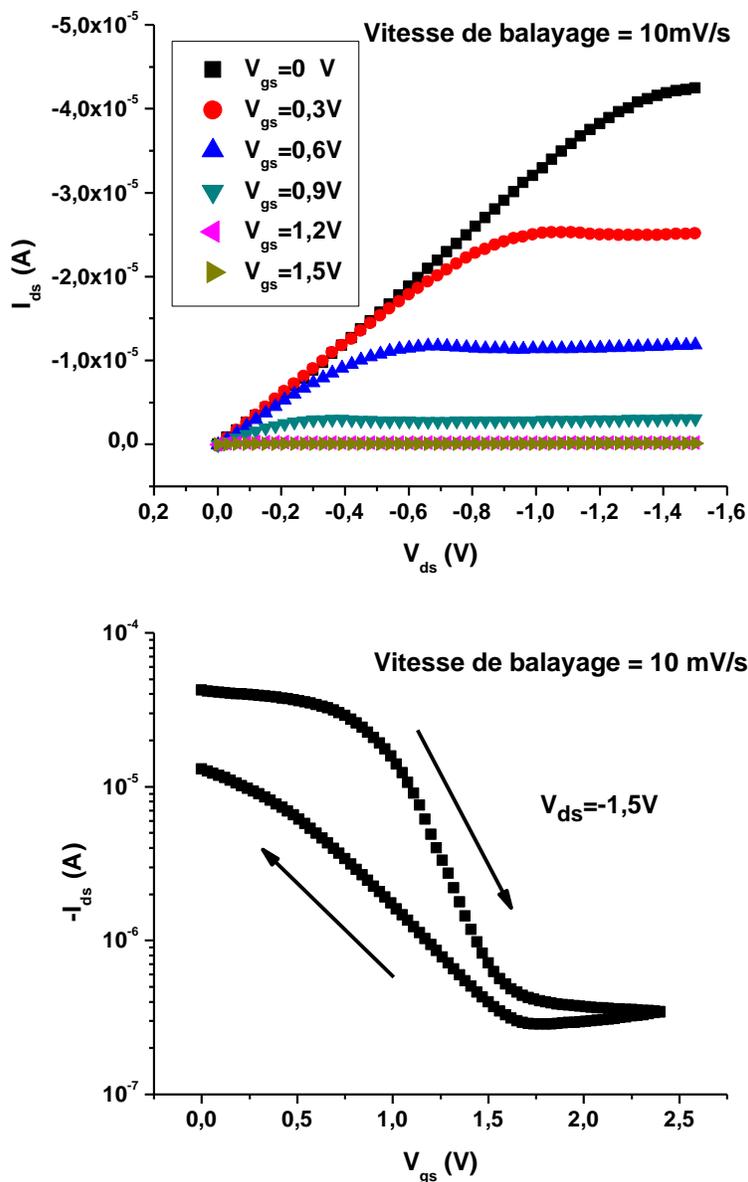


Figure 118 : Caractéristiques de sortie et de transfert d'un transistor électrochimique fibreux sous la forme « croisée » sur le fil en coton

Pour les deux types de configuration « ligne parallèle » ou forme « croisée » des transistors fibreux sur fil de coton, on constata des caractéristiques électriques similaires

2.2.4. Influence de la tension de drain-source sur le vieillissement de transistor fibreux

Pendant les mesures électriques, nous avons constaté que la tension drain-source a une influence sur les performances. Lorsque la tension drain-source est très élevée ($\geq 3 \text{ V}$), le PEDOT:PSS sera réduit de manière irréversible. La Figure 119 présente ce phénomène. Les

mesures sont effectuées sur un même transistor fibreux en coton sous forme « croisée ». Le décalage entre les mesures est de deux heures. Nous constatons que les courants de sortie diminuent fortement après la première mesure. La raison de ce phénomène n'est pas explicable actuellement. Nous pouvons supposer qu'il provient du fait que le PEDOT:PSS est définitivement réduit et se trouve alors dans un état neutre. Les cations de l'électrolyte sont captés par le polymère et ne reviennent plus à l'électrolyte, ce que l'on peut considérer comme un vieillissement du transistor.

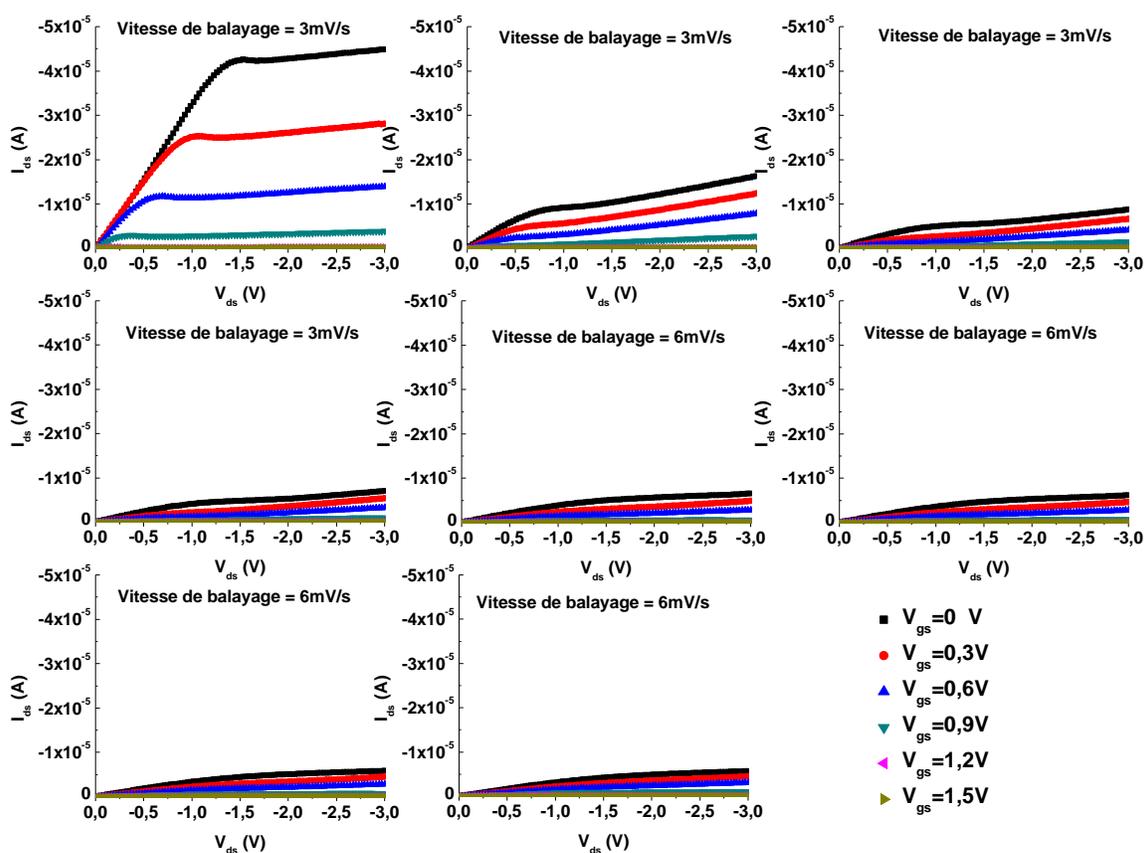


Figure 119 : Caractéristiques de sorties d'un transistor fibreux sous forme « croisée » sur un fil en coton avec une tension de drains de 0 à 3 V

Lorsque la tension drain-source est abaissée à 1 V, ce vieillissement disparaît (Figure 120). Nous constatons que les courants sont relativement faibles hormis lors de la première mesure. Le transistor fibreux présente une excellente stabilité pour les mesures consécutives : nous avons obtenu des résultats identiques même si le décalage entre les mesures est de l'ordre de cinq minutes.

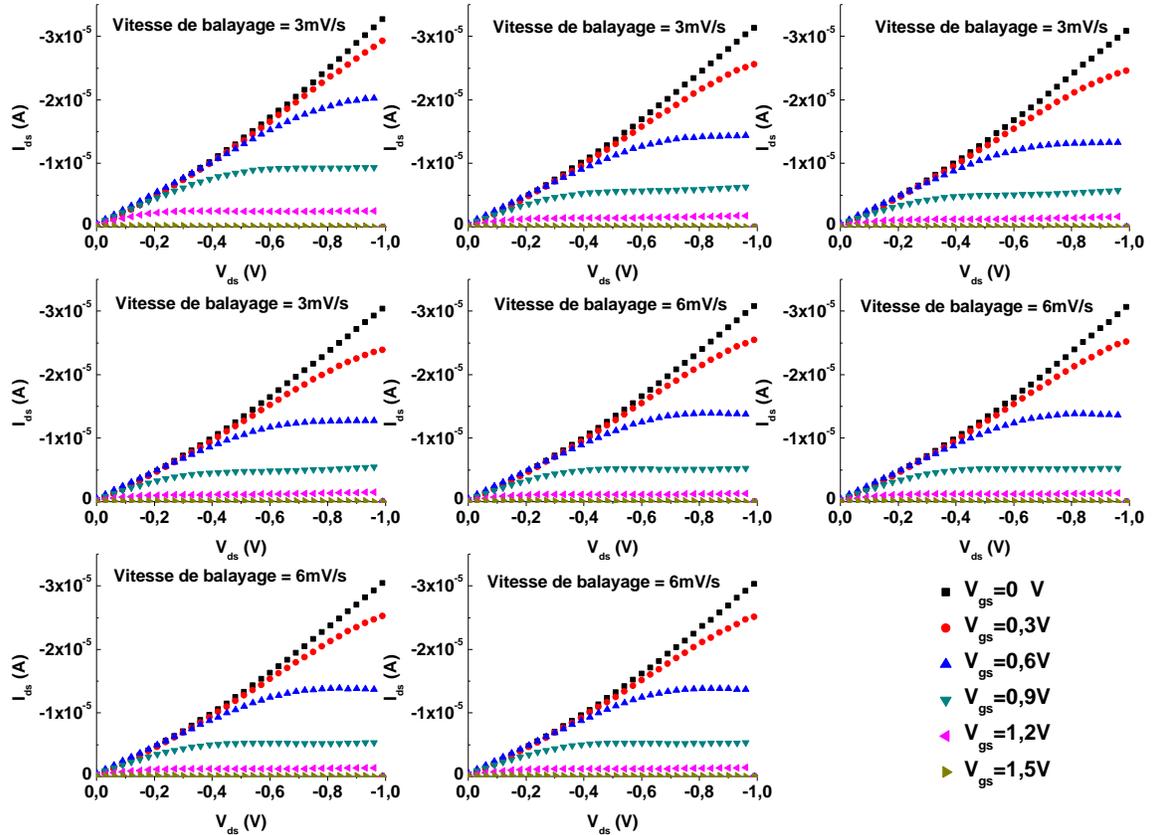


Figure 120 : Caractéristiques de sorties d'un transistor fibreux sous forme « croisée » en coton avec une tension de drains de 0 à 1 V

3. Réalisation et caractérisation de circuits électroniques

La combinaison de transistors et d'autres composants (résistance, condensateur, inductance) aboutit à des circuits électroniques et permet de réaliser des fonctions telles qu'inverseur ou amplificateur. Les circuits textiles ou « textile-based circuits » sont devenus intéressants [189]. Toutefois, il n'existe pas actuellement dans la littérature un circuit électronique entièrement textile, c'est-à-dire ne contenant que des fils et tissus souples. Dans le cadre de cette thèse de doctorat, nous avons utilisé les transistors fibreux électrochimiques afin de réaliser deux types de circuits électroniques (numérique et analogique). Les transistors utilisés pour le circuit électronique sont les transistors électrochimiques fibreux en coton ou en Kevlar sous différentes formes.

3.1. Circuit électronique numérique

Tout d'abord, nous avons réalisé deux circuits numériques : un inverseur et une porte non-ou (NOR). Les valeurs d'entrées et de sorties pour le circuit inverseur et NOR sont récapitulées dans le Tableau 10. Pour le circuit inverseur, il n'y a qu'une entrée, V_{in} . Lorsque V_{in} est égale à 0 V, la sortie, V_{out} , sera égale à 1 V et vice versa. Pour le circuit NOR si les deux entrées, V_{in1} et V_{in2} , sont égales à 0 V, la sortie sera égale à 1 V. Sinon, la sortie est toujours égale à 0 V.

Tableau 10 : Valeurs d'entrées et de sorties de deux circuits numériques

	V_{in1}	V_{in2}	V_{out}
circuit inverseur	0		1
	1		0
porte NOR	0	0	1
	0	1	0
	1	0	0
	1	1	0

3.1.1. Circuit Inverseur

Un inverseur peut être facilement réalisé par combinaison d'un transistor fibreux et d'un fil conducteur (Figure 121). Afin d'avoir la fonction d'inverseur, les relations entre les résistances sont les suivantes :

$$\begin{aligned} R_1 &= R_2 + R_3 \\ R_3 &= 2R_2 \end{aligned}$$

La Figure 122 montre la réalisation de ce circuit « inverseur » intégré dans un tissu. Le fil noir est un fil conducteur enduit d'une solution de noir de carbone. Il est élaboré de la même manière que le fil avec le revêtement de PEDOT:PSS. La solution de noir de carbone a été étudiée dans la thèse de COCHRANE [190]. La résistance linéique du fil noir est d'environ 50 k Ω /cm. Les fils sont cousus à la main dans un tissu. Sur cette image (Figure 122a), nous constatons qu'il reste une grosse goutte qui forme une callosité sur le tissu pour le circuit réalisé par le transistor fibreux sous la forme « croisée ». Le transistor étant composé de deux fils croisés dans un tissu, il n'est pas possible de mettre en place l'électrolyte avant de l'intégration des fils dans le tissu. Ainsi, le processus de mise en place l'électrolyte liquide sur le croisement de fils est fortement influencé par l'absorption de l'électrolyte par le tissu. L'élaboration de la goutte d'électrolyte en

connectant deux fils cousus dans le tissu nécessite donc la répétition du processus suivant : mettre en place une goutte liquide et chauffer dans un four.

Le circuit textile réalisé par le transistor fibreux sous forme « ligne parallèle » ne présente pas ce phénomène de callosité du à la solide sur le tissu (Figure 122b) car l'électrolyte a été mis en place avant de l'intégration du transistor. Il faut noter qu'un décollage des fils dans l'électrolyte a lieu parfois pendant la couture car l'électrolyte n'est pas épais et la force d'adhésion est faible. Si les transistors fibreux sont directement intégrés par tissage dans une structure textile, le problème de décollage de l'électrolyte pourra être évité.

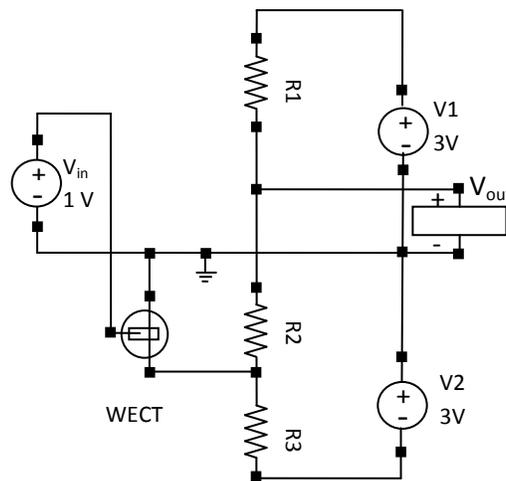


Figure 121 : Circuit électrique d'un inverseur réalisé par un transistor fibreux et trois résistances

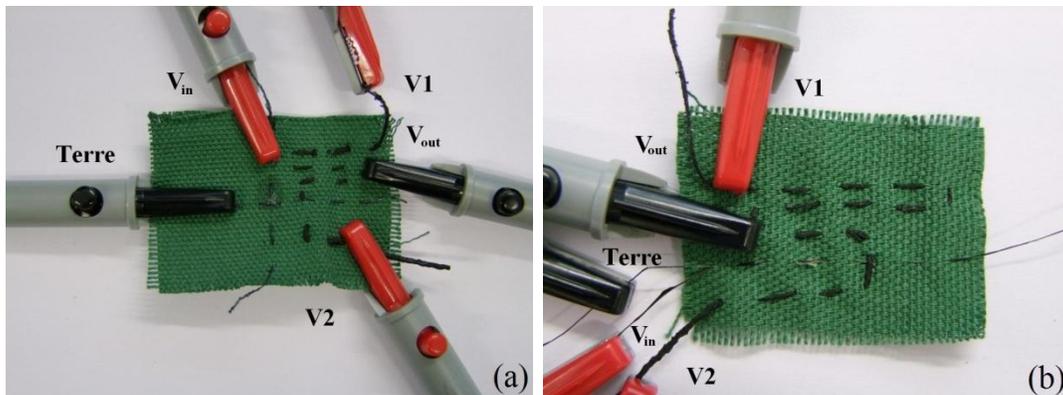


Figure 122 : (a) Inverseur réalisé par un transistor fibreux sous forme « croisée » en utilisant le fil en coton (b) inverseur réalisé par un transistor fibreux sous forme « ligne parallèle » en utilisant le fil en Kevlar

La Figure 123 montre la tension de sortie d'un inverseur textile. Lorsque l'entrée, V_{in} , est égale à 1 V, la sortie, V_{out} , est égale à 0 V et vice versa. La période des pulses d'entrée est 200 s avec

un rapport cyclique de 50%. Sur cette figure, nous constatons que le temps de commutation « On-to-Off », $\tau_{ON \rightarrow OFF}$, est d'environ 16 s. Le temps de commutation « Off-to-On », $\tau_{OFF \rightarrow ON}$, est de 17,5 s. Cette dissymétrie (le temps de commutation « On-to-Off » est légèrement plus faible que celui de « Off-to-On ») provient du fait que la réaction de réduction du PEDOT:PSS est plus lente que sa réaction d'oxydation.

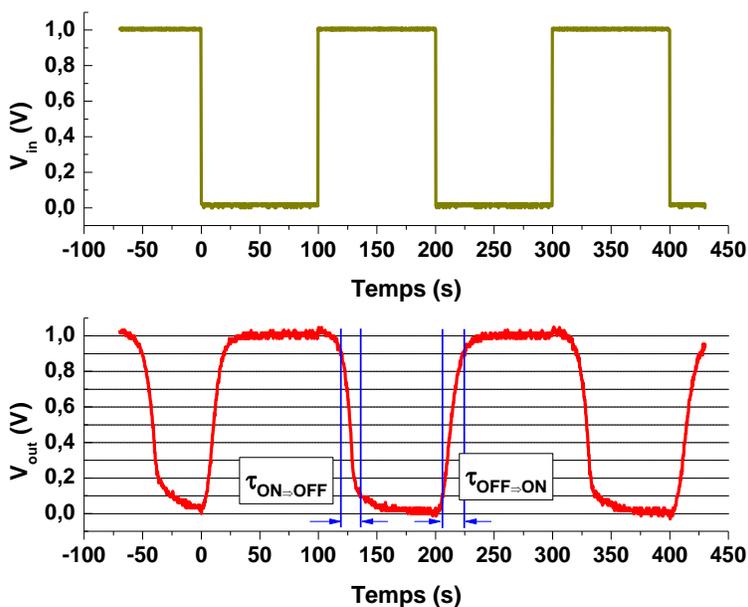


Figure 123 : Courbe de sortie d'un inverseur circuit réalisé par un transistor fibreux sous forme « croisée » sur le fil en coton à l'excitation d'un pulse dont la largeur est de 200 s

La grande constante de temps de la réaction électrochimique (une dizaine de secondes) induit un déphasage de la réponse du signal avec un décalage d'une dizaine de secondes. Ainsi, l'utilisation des transistors électrochimiques fibreux est limitée à des applications dont la fréquence est faible. Puisque la somme des temps de commutation « On-to-Off » et « Off-to-On » est de l'ordre de 35 s, la durée d'un cycle peut être réduite jusqu'à 100 s. Les courbes de sorties correspondantes sont présentées sur la Figure 124.

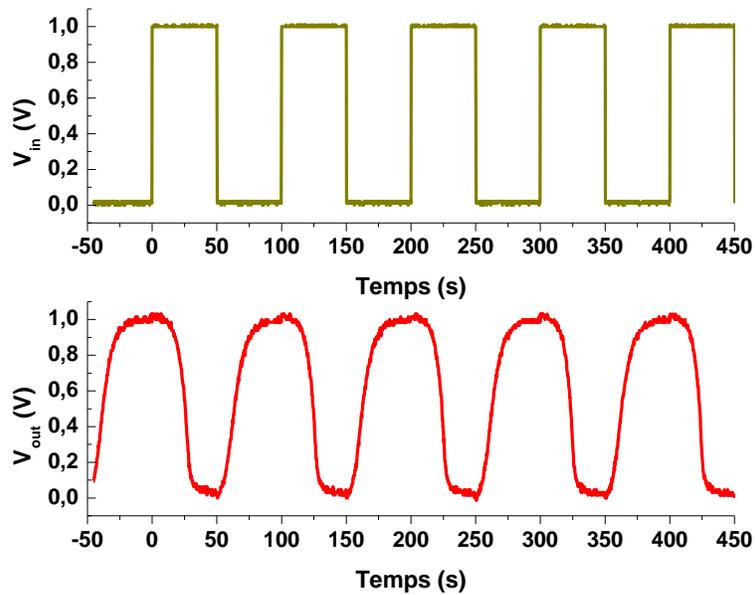


Figure 124 : Courbe de sortie d'un inverseur circuit réalisé par un transistor fibreux sous forme « croisée » sur le fil en coton à l'excitation d'un pulse dont la largeur est de 100 s

Afin d'étudier le vieillissement des transistors fibreux électrochimiques dans le temps, nous appliquons des impulsions dont la largeur est de 500 s pendant 17 h sur un inverseur formé par un transistor fibreux électrochimique sous forme « croisée » sur le fil en coton. La caractéristique électrique est présentée sur la Figure 125. Nous constatons que le courant « On » diminue légèrement après 4 h de mesure et le courant « Off » augmente après 11 h de mesure. La diminution du courant « On » peut être expliquée par le résidu des cations de l'électrolyte dans le PEDOT:PSS et la photo-dégradation du PEDOT:PSS [191]. L'augmentation du courant « Off » provient de la dégradation de l'électrolyte. Les ions dans l'électrolyte n'arrivent plus à se déplacer librement après 100 cycles de commutations. Il faut noter que la durée de vie d'utilisation de l'électrolyte reste toujours un problème sérieux dans le domaine du transistor électrochimique. Plusieurs solutions ont déjà été proposées pour résoudre ce problème [117].

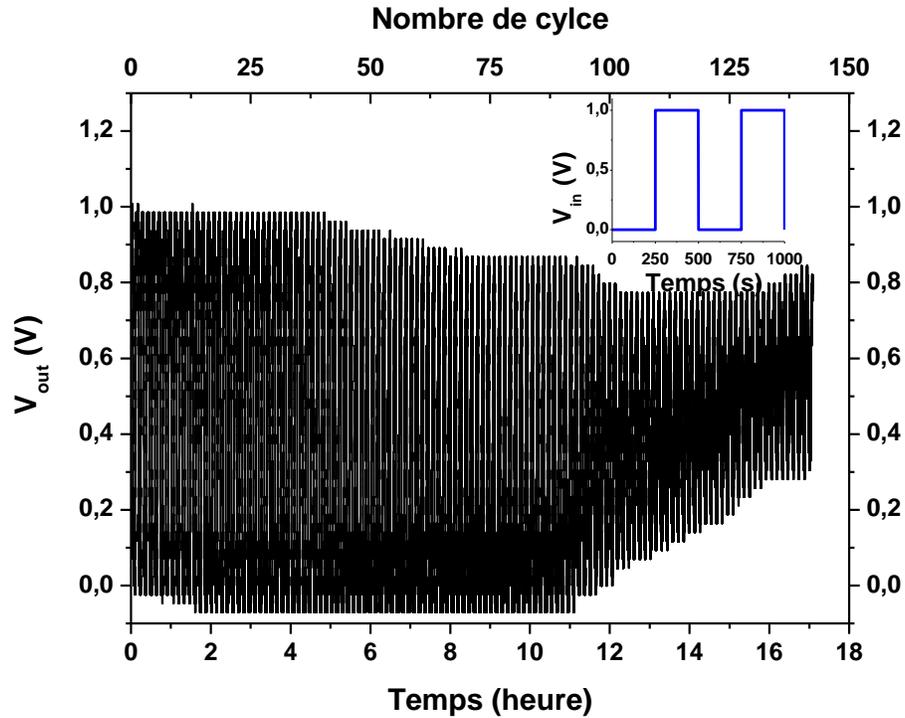


Figure 125 : Courbe de sortie d'un inverseur circuit réalisé par un transistor fibreux sous forme « croisée » sur le fil en coton à l'excitation d'un pulse dont la largeur est de 500 s pendant 17 h

3.1.2. Circuit NON-OU (NOR)

Deux transistors fibreux faisant office d'interrupteurs connectés en série forment un circuit électronique NON-OU (NOR). Le schéma correspondant est donné sur la Figure 126. Tous les fils sont cousus à la main dans le tissu. La Figure 127 montre les deux circuits électroniques textiles réalisés avec des transistors fibreux sous forme « croisée » et « ligne parallèle ».

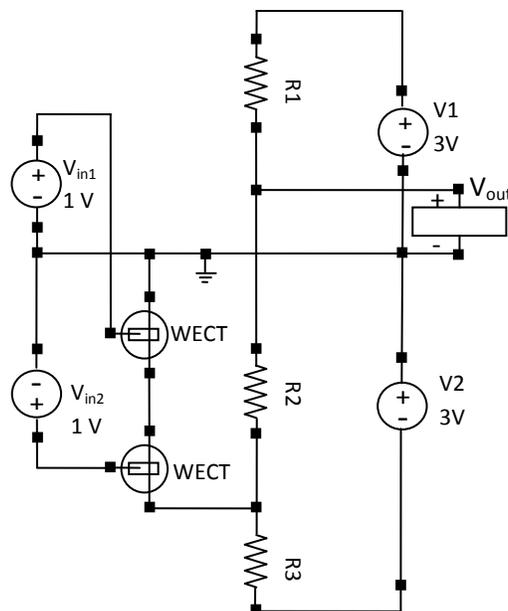


Figure 126 : Circuit électrique d'un « NOR » circuit réalisé par deux transistors fibreux et trois résistances

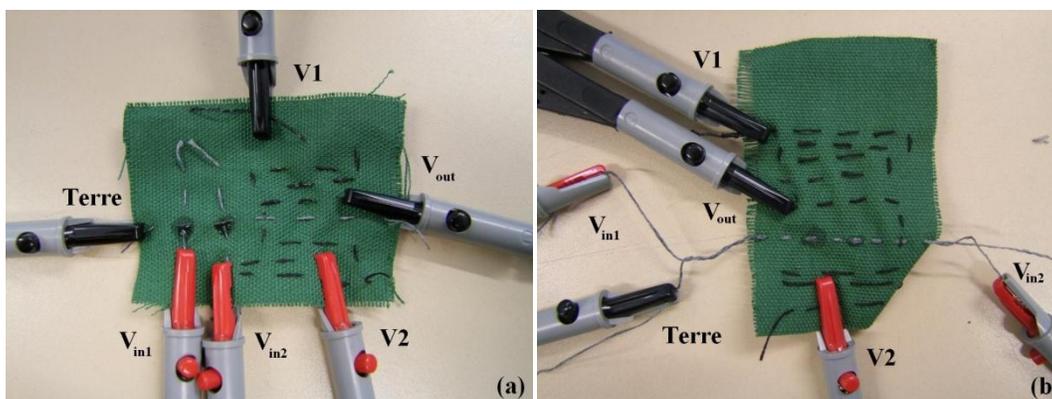


Figure 127 : (a) circuit « NOR » réalisé par deux transistors fibreux sous forme « croisée » en utilisant le fil en coton (b) sous forme « ligne parallèle » en utilisant le fil en coton

La Figure 128 montre la tension de sortie de la porte logique. Il y a deux entrées : V_{in1} et V_{in2} . La durée d'un cycle de V_{in1} est égale à 400 s avec une largeur de pulse « On » de 100 s. La durée d'un cycle de V_{in2} est égale à 200 s, sa largeur de pulse « On » est de 100 s. Nous constatons que la sortie V_{out} est égale à 1 V lorsque les deux entrées sont égales à 0 V. Dans tous les autres cas, la sortie est égale à 0 V. De plus, une pulse parasite est observé sur la sortie lorsque l'une ou l'autre des entrées commute de 0 V à 1 V ($t = 0s, 50s, 250s, 400s$ et $450s$). Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que l'ionisation des molécules d'eau piégées dans l'électrolyte ne suit pas instantanément l'établissement du champ électrique [192].

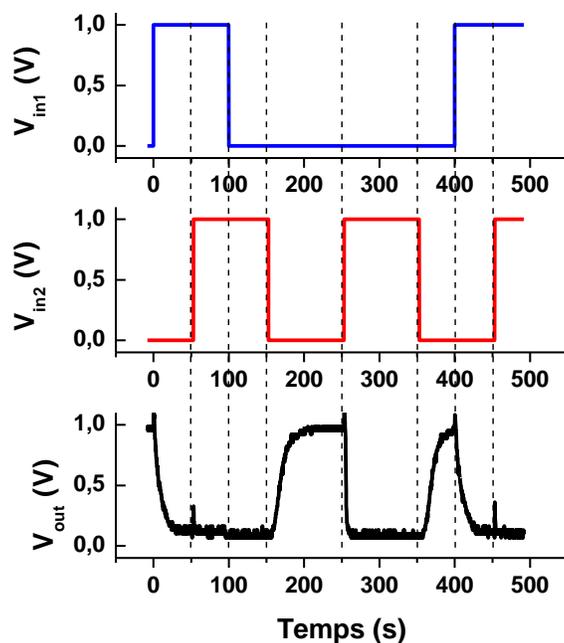


Figure 128 : Courbe de sortie d'un circuit « NOR » réalisé par deux transistors fibreux sous forme « croisée » sur le fil en coton à l'excitation de deux pulses

3.2. Circuit analogique

Le transistor fibreux peut également être utilisé dans un circuit analogique textile. Le circuit analogique le plus simple est un amplificateur en montage source commune. Son schéma et les caractéristiques électriques de sortie sont présentés sur la Figure 129. Son entrée modulée par un signal sinusoïdal ($V_{in}(t) = 0,5 - 0,1 \times \sin(2\pi t/125)$). Nous constatons qu'en sortie on retrouve un signal oscillatoire amplifié de même période. Les valeurs de la tension en sortie varient entre $-2,75V$ et $-1,25V$. Le gain en tension est de 7,5. La sortie présente un signal sinusoïdal déformé vers la droite. Ce phénomène s'explique là encore par le fait que la réduction est moins rapide que l'oxydation. Ce circuit analogique montre la faisabilité d'amplificateurs, de comparateurs, de filtres sélectifs, d'oscillateurs, de circuits de régulation etc. sur un textile.

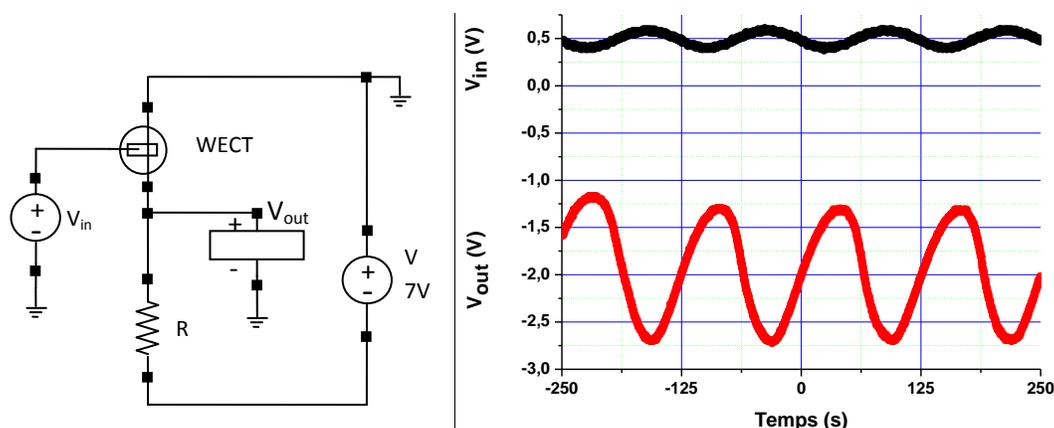


Figure 129 : Circuit électrique d'un amplificateur réalisé par un transistor fibreux et un fil conducteur et sa caractéristique électrique

4. Conclusion

L'utilisation d'électrolyte solide fonctionnant en transistor électrochimique, nous a permis de réaliser des transistors fibreux sous deux formes différentes : « croisée » et « ligne parallèle ». Le transistor fibreux est composé de fil en Kevlar ou en coton. Le multifilament en Kevlar enduit est fourni par une société allemande. Nous avons également développé un montage permettant l'induction en continu par la solution conductrice de fils en coton. La résistivité linéique du fil en Kevlar est de 26,82 k Ω /cm le et de 13,83 k Ω /cm pour le fil en coton.

Le PEDOT:PSS déposé sur le fil constitue le matériau actif. Il peut être réduit et oxydé de manière électrochimique. La réaction redox rend le PEDOT:PSS conducteur lorsqu'il est dans l'état oxydé et isolant lorsqu'il est dans l'état réduit.

Nous avons réalisé des transistors fibreux électrochimiques sur fils textiles sous deux formes différentes. Dans la forme « croisée », le transistor fibreux est symétrique. Un fil peut être considéré comme les électrodes de drain et de source, et l'autre fil peut être considéré comme la grille et vice versa. Cette topologie permet une multiplicité de configurations quand le transistor est intégré dans une structure textile. Le point faible de cette forme reste la mise en œuvre de l'électrolyte après l'intégration de ces fils dans une structure textile. L'électrolyte étant facilement absorbé par le tissu avant d'être chauffé, il faut répéter plusieurs fois le dépôt de l'électrolyte et le chauffage pour obtenir une goutte solide entre deux fils. Dans la forme « ligne parallèle », le transistor fibreux peut être directement intégré (cousu ou tissé) dans une structure textile après la mise en œuvre du processus dépôt de l'électrolyte. Toutefois, ce

transistor n'est plus symétrique et une couche isolante doit être ajoutée sur un fil pour éviter tout contact électrique. Dans les deux cas, la constante de temps de la réaction est grande et limite la vitesse en sortie du transistor (~ 10 mV/s). La valeur absolue de la tension appliquée sur le drain et la source ne peut pas dépasser 3 V, au-delà de cette valeur, le PEDOT:PSS est réduit définitivement et le transistor vieillit. Pour le transistor sur le fil en Kevlar, le rapport On/Off est d'environ 2×10^3 . Pour le transistor sur le fil en coton, ce rapport est de 1×10^2 . Cette différence provient du fait que le fil en Kevlar enduit est plus conducteur que le fil en coton, ainsi le courant « On » du fil en Kevlar est plus élevé que celui du fil en coton.

Au niveau des applications électriques, nous avons développé des circuits électroniques textiles. Les circuits numériques (inverseur et « NOR ») sont facilement intégrés dans un tissu. Un amplificateur a également été réalisé. Le temps de commutation des circuits est d'environ 16 s, ce qui satisfait des applications à faible fréquence.

Bien que son temps de commutation soit faible, notre transistor fibreux électrochimique peut être utilisé pour réaliser un capteur chimique ou biologique [193]. De plus, lorsqu'un matériau électrochromique est ajouté dans l'électrolyte, ce type de transistor peut aussi devenir un composant électroluminescent électrochimique [194-195]. L'avenir des applications des transistors fibreux électrochimiques se situe essentiellement dans la modification de l'électrolyte, ce qui peut élargir le champ d'application ou améliorer les performances de ces transistors.

Conclusion et Perspectives

Les systèmes intelligents intégrés dans la structure textile sont actuellement une réalité. Le développement de ces systèmes a été rendu possible grâce aux progrès réalisés dans le domaine de circuits électroniques flexibles compatibles avec les textiles. Le développement de ces circuits passe par la fonctionnalisation de la fibre conductrice. Présentement, l'état de l'art concernant ces fibres permet la fabrication de composants passifs (résistance, inductance...), il est cependant nécessaire de pouvoir disposer d'éléments textiles actifs tels que diodes et transistors pour réaliser des fonctions plus complexes.

L'objectif principal de notre étude a consisté en la conception et réalisation de fibres et fils conducteurs de nouvelle génération et de transistors fibreux à effet de champ et électrochimiques. Enfin, nous avons développé et testé des circuits électroniques textiles, démontré leur faisabilité et évalué leurs caractéristiques.

Le fil conducteur a été réalisé par la voie « sol-gel » en enduisant les filaments textiles par l'Indium d'oxyde dopé par étain (ITO) suivie d'un processus de recuit nécessaire pour densifier et cristalliser les grains d'oxydes. Généralement, la température de recuit doit être supérieure à 500°C, température inacceptable par les filaments habituellement utilisés dans les structures textiles. C'est la raison pour laquelle une nouvelle méthode a été développée pour effectuer le recuit à faible température pendant 24 h. La résistivité moyenne obtenue est de 1,45 Ω -cm après cinq trempages d'enduction dans la solution de 0,4 mol/l et après recuit dans les conditions décrites précédemment. En comparant les résistivités entre la couche sur les lames et sur celle sur les multifilaments, on peut conclure que la conductivité provient majoritairement de la couche située sur la périphérie du fil. Les propriétés mécaniques des filaments textiles après le traitement changent, mais il s'avère que l'ITO fait office de matrice de composite augmentant la force d'adhésion entre ces filaments.

Une alternative à méthode du recuit traditionnel dans un four a été étudiée en collaboration avec le laboratoire PHLAM, c'est le recuit rapide par chauffage à laser CO₂ [175]. Son avantage réside dans la rapidité et l'économie d'énergie. Cette nouvelle méthode de recuit peut facilement être intégrée dans une ligne d'enduction en continu.

La deuxième partie de cette thèse de doctorat est consacrée au développement de transistors fibreux. Deux types de transistors sont élaborés : transistor fibreux organique à effet de champs (WOFET) et transistor fibreux organique électrochimique (WOECT).

Le transistor fibreux à effet de champ est réalisé sur fil en inox. La transposition de la mise en œuvre des OFETs classiques, nous a permis de fabriquer des WOFETs en utilisant les mêmes matériaux : le pentacène ayant été utilisé comme matériau semi-conducteur. Cependant la surface courbée de fil inox ne permet pas d'avoir un dépôt homogène et la mobilité moyenne de charges des transistors fibreux est 250 fois plus petite que celle des OFETs sur substrat plan. La tension de seuil a aussi été modifiée et décalée dans le sens positif. Le procédé de fabrication de ces transistors comprend une phase de dépôt sous vide, ce qui rend difficile leur réalisation en continu en phase industrielle.

Afin d'éviter ces inconvénients, nous avons utilisé le procédé de « trempage-tirage » par voie liquide es pour élaborer des WOFETs. Le P3HT RR a été choisi comme matériau semi-conducteur. Leurs performances présentent une mobilité moyenne des charges d'environ

$2,0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, ce qui est deux ordres de grandeur plus faible que celle des OFETs sur wafer. Et une tension de seuil de décalée dans le sens positif à cause du rapport W/L et le procédé de recuit.

Même si les propriétés électriques des transistors fibreux sont moins bonnes que celles des OFETs sur wafer plat, elles sont proches de celles des transistors à effet de champ en présentant un régime linéaire et un régime de saturation. Ces dispositifs sous leur forme fibreuse peuvent être intégrés dans une structure textile. Le point faible reste le procédé de fabrication nécessitant un dépôt par voie d'évaporation sous vide difficilement adaptable à la fabrication industrielle textile, notamment la fabrication en grande série.

Le deuxième type de transistors fibreux développé dans le cadre de ce travail de recherche correspond aux transistors fibreux électrochimiques. Les fils textiles sont enduits par la solution PEDOT:PSS afin de réaliser les fils conducteurs. Des transistors fibreux électrochimiques sont réalisés sous deux formes différentes : « croisée » et « ligne parallèle ». L'électrolyte solide composé de polymère PSS et de sel ionique est préparé pour réaliser notre transistor fibreux.

Les transistors fibreux électrochimiques de l'une ou l'autre forme présentent des caractéristiques correctes avec comme avantage une faible tension de fonctionnement, ce qui est compatible avec l'utilisation textile (vêtement, textile de maison ...). Des circuits électroniques textiles ont également été développés en utilisant les transistors fibreux électrochimiques : circuits numériques (inverseur et « NOR ») intégrés dans un tissu. Un amplificateur a également été réalisé.

En résumé, nous avons démontré dans ce travail la faisabilité de composants actifs textiles indispensable pour la réalisation de circuits électroniques textiles à l'échelle industrielle et en grande série. Les méthodes « sol-gel » ou « dip-coating » nous semblent bien adaptées à ce type de fabrication en permettant la réduction des coûts de production. Cependant, un certain nombre de problèmes restent : la vitesse d'enduction est faible et la régularité de la couche enduite n'est pas optimale, ceci probablement à cause de la viscosité variable de la solution et des tensions superficielles non homogènes avec les supports.

Cette étude n'est pas terminée et ouvre des perspectives de développement futur en permettant la diversification de circuits électroniques actifs ; capteur de tension [196-197] ,de

posture [198-199], etc. [200]) réalisés avec des transistors fibreux. Les performances de ces derniers notamment la constante de temps des transistors électrochimiques doivent être améliorée. La suite de cette étude consistera à essayer de diminuer. Cette constante de temps en améliorant l'électrolyte utilisé et la géométrie de transistors.

Bibliographie

1. TAO, X., *Smart fibres, fabrics and clothing: Fundamentals and applications*. 2001: Woodhead Publishing Limited.
2. TAO, X., *Wearable electronics and photonics*. 2005: Woodhead Publishing Co. Cambridge, UK.
3. Mattila, H.R., *Intelligent textiles and clothing*. 2006, Cambridge: Woodhead Publishing Limited.
4. Meller, G. and T. Grasser, *Organic Electronics*. Advances in Polymer Science. Vol. 223. 2010: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
5. Brütting, W., *Physics of Organic Semiconductors*. 2005: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
6. *Web Site de "Fubiz"™*. [cited 2010 23 juil]; Available from: <http://www.fubiz.net/2010/05/28/sony-oled-display/>.
7. Beckmann, L., et al., *Characterization of textile electrodes and conductors using standardized measurement setups*. Physiological Measurement, 2010(2): p. 233.
8. Rattfält, L., et al., *Electrical characteristics of conductive yarns and textile electrodes for medical applications*. Medical and Biological Engineering and Computing, 2007. **45**(12): p. 1251-1257.
9. Anne, S. *How to Equip Para-aramide Yarns with Electro-conductive Properties*. 2009.
10. Schwarz, A., et al., *Gold coated para-aramid yarns through electroless deposition*. Surface and Coatings Technology, 2010. **204**(9-10): p. 1412-1418.
11. Shirakawa, H., et al., *Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x*. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1977(16): p. 578.
12. Coyle, S., et al., *Smart Nanotextiles: A Review of Materials and Applications*. Materials Research Society, 2007. **32**: p. 434-442.
13. KIM, B., *Création et Réalisation de Nouvelles Fibres Textiles Conductrices*, in *Science pour l'ingénieur*. 2005, Université de Haute Alsace: Mulhouse.
14. Bowman, D. and B.R. Mattes, *Conductive Fibre Prepared From Ultra-High Molecular Weight Polyaniline for Smart Fabric and Interactive Textile Applications*. Synthetic Metals, 2005. **154**(1-3): p. 29-32.
15. Mattes, B.R., *Monitoring Chemical Vapors with Protective Clothing Based on Conducting Polymer Fiber*, in *NATO Advanced Research Workshop Intelligent Textiles for Personal Protection and Safety*. 2005.
16. Micusík, M., et al., *Conductive polymer-coated textiles: The role of fabric treatment by pyrrole-functionalized triethoxysilane*. Synthetic Metals, 2007. **157**(22-23): p. 914-923.
17. Hou, A., Y. Yu, and H. Chen, *Uniform dispersion of silica nanoparticles on dyed cellulose surface by sol-gel method*. Carbohydrate Polymers, 2010. **79**(3): p. 578-583.
18. Uddin, M.J., et al., *Cotton textile fibres coated by Au/TiO₂ films: Synthesis, characterization and self cleaning properties*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2008. **199**(1): p. 64-72.
19. Hakansson, E., et al., *Characterization of conducting polymer coated synthetic fabrics for heat generation*. Synthetic Metals, 2004. **144**(1): p. 21-28.
20. Kim, J., et al., *Fabrication and characterization of conductive polypyrrole thin film prepared by in situ vapor-phase polymerization*. Synthetic Metals, 2003. **132**(3): p. 309-313.

21. Kim, B., et al., *Electrical and morphological properties of PP and PET conductive polymer fibers*. Synthetic Metals, 2004. **146**(2): p. 167-174.
22. Kaynak, A., S.S. Najar, and R.C. Foitzik, *Conducting nylon, cotton and wool yarns by continuous vapor polymerization of pyrrole*. Synthetic Metals, 2008. **158**(1-2): p. 1-5.
23. Bar, H., M. Narkis, and G. Boiteux, *The electrical behavior of thermosetting polymer composites containing metal plated ceramic filler*. Polymer Composites, 2005. **26**(1): p. 12-19.
24. Feller, J.F., et al., *Characterization of electrical and thermal properties of extruded tapes of thermoplastic conductive polymer composites (CPC)*. Polymer Testing, 2003. **22**(7): p. 831-837.
25. Heinrich, G., et al., *Structural kinetics in filled elastomers and PE/LDH composites*. KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2005. **58**(4): p. 163-167.
26. Bigg, D.M., *Mechanical and conductive properties of metal fibre-filled polymer composites*. Composites, 1979. **10**(2): p. 95-100.
27. Al-Saleh, M.H. and U. Sundararaj, *A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites*. Carbon, 2009. **47**(1): p. 2-22.
28. Galvin, M.E. and G.E. Wnek, *Electrically conductive polymer composites: polymerization of acetylene in polyethylene*. Polymer, 1982. **23**(6): p. 795-797.
29. TERNISIEN, M., *Contribution à l'étude des transistors à effet de champ organiques: Effet de la fonctionnalisation du diélectrique de grill par des Monocouches Auto Assemblées*, in *Micro et Nanotechnologies*. 2008, L'Université de Lille I: Villeneuve d'ascq.
30. VERILHAC, J.-M., *Transistors organiques à base de dérivés du polythiophène Effets de la structure moléculaire et supramoléculaire*, in *Science et Génie des Matériaux*. 2006, Institut National Polytechnique de Grenoble: Grenoble.
31. Kim, C. and D. Jeon, *Formation of Pentacene wetting layer on the SiO₂ surface and charge trap in the wetting layer*. Ultramicroscopy, 2008. **108**(10): p. 1050-1053.
32. Choi, J.H., et al., *Synthesis and characterization of a series of bis(dimethyl-n-octylsilyl)oligothiophenes for organic thin film transistor applications*. Synthetic Metals, 2009. **159**(15-16): p. 1589-1596.
33. Romanazzi, G., et al., *Synthesis and characterization of [alpha],[omega]-disubstituted quaterthiophenes functionalized with polar groups for solution processed OTFTs*. Tetrahedron, 2009. **65**(47): p. 9833-9842.
34. Pron, A. and P. Rannou, *Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors*. Progress in Polymer Science, 2002. **27**(1): p. 135-190.
35. Fedorko, P., et al., *New counterion-plasticized polyaniline with improved mechanical and thermal properties : comparison with PANI-CSA*. Synthetic Metals, 2001. **119**(1-3): p. 445-446.
36. MIOMANDRE, F., et al., *Electrochimie: Des concepts aux applications*. 2005: DUNODZ.
37. SUN, S.-S. and N.S. SARICIFTCI, *Organic Photovoltaics*. 2005: Taylor & Francis Group.
38. Bürgi, L., et al., *Close look at charge carrier injection in polymer field-effect transistors*. Journal of Applied Physics, 2003. **94**(9): p. 6129-6137.
39. Heeger, A.J., et al., *Solitons in conducting polymers*. Reviews of Modern Physics, 1988. **60**(Copyright (C) 2010 The American Physical Society): p. 781.
40. PAYERNE, R., *Structure et propriétés électroniques à différentes échelles de systèmes modèles de polymères conducteurs et semi-conducteurs*, in *Matériaux et Nano Structures*. 2004, Université JOSEPH FOURIER-Grenoble I SCIENCES & GEOGRAPHIE: Grenoble.

41. Warta, W. and N. Karl, *Hot holes in naphthalene: High, electric-field-dependent mobilities*. Physical Review B, 1985. **32**(Copyright (C) 2010 The American Physical Society): p. 1172.
42. Pernstich, K.P., B. Rossner, and B. Batlogg, *Field-effect-modulated Seebeck coefficient in organic semiconductors*. Nat Mater, 2008. **7**(4): p. 321-325.
43. Karl, N., et al., *High-field saturation of charge carrier drift velocities in ultrapurified organic photoconductors*. Synthetic Metals, 1991. **42**(3): p. 2473-2481.
44. Holstein, T., *Studies of polaron motion : Part I. The molecular-crystal model*. Annals of Physics, 1959. **8**(3): p. 325-342.
45. Emin, D. and T. Holstein, *Studies of small-polaron motion IV. Adiabatic theory of the Hall effect*. Annals of Physics, 1969. **53**(3): p. 439-520.
46. Marcus, R.A., *Exchange reactions and electron transfer reactions including isotopic exchange. Theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. Part 4. A statistical-mechanical basis for treating contributions from solvent, ligands, and inert salt*. Discussions of the Faraday Society, 1960. **29**: p. 21.
47. Sirringhaus, H., *Device Physics of Solution-Processed Organic Field-Effect Transistors*. Advanced Materials, 2005. **17**(20): p. 2411-2425.
48. Emin, D., *Thermoelectric Power Due to Electronic Hopping Motion*. Physical Review Letters, 1975. **35**(Copyright (C) 2010 The American Physical Society): p. 882.
49. Vissenberg, M. and M. Matters, *Theory of the field-effect mobility in amorphous organic transistors*. Physical Review B, 1998. **57**(20): p. 12964-12967.
50. Ambegaokar, V., B.I. Halperin, and J.S. Langer, *Hopping Conductivity in Disordered Systems*. Physical Review B, 1971. **4**(Copyright (C) 2010 The American Physical Society): p. 2612.
51. Horowitz, G., R. Hajlaoui, and P. Delannoy, *Temperature Dependence of the Field-Effect Mobility of Sexithiophene. Determination of the Density of Traps*. J. Phys. III France, 1995. **5**(4): p. 355-371.
52. Le Comber, P.G. and W.E. Spear, *Electronic Transport in Amorphous Silicon Films*. Physical Review Letters, 1970. **25**(Copyright (C) 2010 The American Physical Society): p. 509.
53. Klauk, H., *Organic Electronics: Materials, Manufacturing and Applications*. 2006, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
54. Lilienfeld, J.E., *Device for controlling electric current*, U. patent, Editor. 1928.
55. Shockley, W. and G.L. Pearson, *Modulation of Conductance of Thin Films of Semiconductors by Surface Charges*. Physical Review, 1948. **74**(Copyright (C) 2010 The American Physical Society): p. 232.
56. Kahn, D. and M.M. Atalla, in *IRE Solid-State Device Research Conference*. 1960: Pittsburgh
57. Kagan, C.R., *Thin-Film Transistors*. 2003, New York: Marcel Dekker.
58. Barbe, D.F. and C.R. Westgate, *Surface state parameters of metal-free phthalocyanine single crystals*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1970. **31**(12): p. 2679-2687.
59. Heilmeyer, G.H. and L.A. Zanoni, *Surface studies of [alpha]-copper phthalocyanine films*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1964. **25**(6): p. 603-611.
60. Horowitz, G., et al., *A field-effect transistor based on conjugated alpha-sexithienyl*. Solid State Communications, 1989. **72**(4): p. 381-384.
61. Ebisawa, F., T. Kurokawa, and S. Nara, *Electrical properties of polyacetylene/polysiloxane interface*. Journal of Applied Physics, 1983. **54**(6): p. 3255-3259.

62. Garnier, F. and G. Horowitz, *Organic semiconducting polymers as molecular material for electronic devices*. Synthetic Metals, 1987. **18**(1-3): p. 693-698.
63. Burroughes, J.H., C.A. Jones, and R.H. Friend, *New semiconductor device physics in polymer diodes and transistors*. Nature, 1988. **335**(6186): p. 137-141.
64. Koezuka, H., A. Tsumura, and T. Ando, *Field-effect transistor with polythiophene thin film*. Synthetic Metals, 1987. **18**(1-3): p. 699-704.
65. Baude, P.F., et al., *Pentacene-based radio-frequency identification circuitry*. Applied Physics Letters, 2003. **82**(22): p. 3964-3966.
66. Okur, S., F. Yakuphanoglu, and E. Stathatos, *High-mobility pentacene phototransistor with nanostructured SiO₂ gate dielectric synthesized by sol-gel method*. Microelectronic Engineering, 2010. **87**(4): p. 635-640.
67. Surin, M., et al., *Relationship between the microscopic morphology and the charge transport properties in poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors*. Journal of Applied Physics, 2006. **100**(3): p. 033712.
68. Singh, K.A., et al., *Dependence of field-effect mobility and contact resistance on nanostructure in regioregular poly(3-hexylthiophene) thin film transistors*. Applied Physics Letters, 2008. **92**(26): p. 263303.
69. Baeg, K.-J., et al., *High mobility top-gated poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors with high work function Pt electrodes*. Thin Solid Films, 2010. **In Press, Accepted Manuscript**.
70. McCulloch, I., et al., *Liquid-crystalline semiconducting polymers with high charge-carrier mobility*. Nat Mater, 2006. **5**(4): p. 328-333.
71. Shaw, J.M. and P.F. Seidler, *Organic electronics: Introduction*. IBM Journal of Research and Development, 2001. **45**: p. 3.
72. Huitema, E., et al., *A flexible, organic QVGA display with gray-scale capability*. Journal of the Society for Information Display, 2004. **12**(3): p. 221-226.
73. Knobloch, A., et al., *Fully printed integrated circuits from solution processable polymers*. Journal of Applied Physics, 2004. **96**(4): p. 2286-2291.
74. Necliudov, P.V., et al., *Modeling of organic thin film transistors of different designs*. Journal of Applied Physics, 2000. **88**(11): p. 6594-6597.
75. Bäcklund, T.G., et al., *Towards all-polymer field-effect transistors with solution processable materials*. Synthetic Metals, 2005. **148**(1): p. 87-91.
76. Diallo, K., et al., *Stability of pentacene top gated thin film transistors*. Applied Physics Letters, 2007. **91**(18): p. 183508.
77. Sze, S.M. and K.K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*. 3rd ed. 2006, New York: Wiley.
78. Zaumseil, J. and H. Sirringhaus, *Electron and Ambipolar Transport in Organic Field-Effect Transistors*. Chemical Reviews, 2007. **107**(4): p. 1296-1323.
79. Horowitz, G., *Organic Field-Effect Transistors*. Advanced Materials, 1998. **10**(5): p. 365-377.
80. Pesavento, P.V., et al., *Gated four-probe measurements on pentacene thin-film transistors: Contact resistance as a function of gate voltage and temperature*. Journal of Applied Physics, 2004. **96**(12): p. 7312-7324.
81. Necliudov, P.V., et al., *Contact resistance extraction in pentacene thin film transistors*. Solid-State Electronics, 2003. **47**(2): p. 259-262.
82. Klauk, H., et al., *Contact resistance in organic thin film transistors*. Solid-State Electronics, 2003. **47**(2): p. 297-301.

83. Zaumseil, J., K.W. Baldwin, and J.A. Rogers, *Contact resistance in organic transistors that use source and drain electrodes formed by soft contact lamination*. Journal of Applied Physics, 2003. **93**(10): p. 6117-6124.
84. IEEE, *IEEE Standard for Test Methods for the Characterization of Organic Transistors and Materials*. 2004.
85. Sundar, V.C., et al., *Elastomeric Transistor Stamps: Reversible Probing of Charge Transport in Organic Crystals*. Science, 2004. **303**(5664): p. 1644-1646.
86. Celle, C., et al., *Self-assembled monolayers for electrode fabrication and efficient threshold voltage control of organic transistors with amorphous semiconductor layer*. Organic Electronics, 2009. **10**(1): p. 119-126.
87. Mattis, B.A., Y. Pei, and V. Subramanian, *Nanoscale device isolation of organic transistors via electron-beam lithography*. Applied Physics Letters, 2005. **86**(3): p. 033113.
88. Gelinck, G.H., et al., *Flexible active-matrix displays and shift registers based on solution-processed organic transistors*. Nat Mater, 2004. **3**(2): p. 106-110.
89. Sirringhaus, H., et al., *Bis(dithienothiophene) organic field-effect transistors with a high ON/OFF ratio*. Applied Physics Letters, 1997. **71**(26): p. 3871-3873.
90. Kang, S.J., et al., *Influence of postannealing on polycrystalline pentacene thin film transistor*. Journal of Applied Physics, 2004. **95**(5): p. 2293-2296.
91. Pei, Q., et al., *Electrochromic and highly stable poly(3,4-ethylenedioxythiophene) switches between opaque blue-black and transparent sky blue*. Polymer, 1994. **35**(7): p. 1347-1351.
92. Reeves, B.D., et al., *Dual Cathodically and Anodically Coloring Electrochromic Polymer Based on a Spiro Bipropylenedioxythiophene [(Poly(spiroBiProDOT))]*. Advanced Materials, 2002. **14**(10): p. 717-719.
93. Sun, T., et al., *Reversible Switching between Superhydrophilicity and Superhydrophobicity*. Angewandte Chemie International Edition, 2004. **43**(3): p. 357-360.
94. Isaksson, J., et al., *A Solid-State Organic Electronic Wettability Switch*. Advanced Materials, 2004. **16**(4): p. 316-320.
95. Smela, E., *Conjugated Polymer Actuators for Biomedical Applications*. Advanced Materials, 2003. **15**(6): p. 481-494.
96. Musiani, M.M., *Characterization of electroactive polymer layers by electrochemical impedance spectroscopy (EIS)*. Electrochimica Acta, 1990. **35**(10): p. 1665-1670.
97. Deslouis, C., et al., *Mixed ionic-electronic conduction of a conducting polymer film. Ac impedance study of polypyrrole*. Electrochimica Acta, 1996. **41**(7-8): p. 1343-1349.
98. White, H.S., G.P. Kittlesen, and M.S. Wrighton, *Chemical derivatization of an array of three gold microelectrodes with polypyrrole: fabrication of a molecule-based transistor*. Journal of the American Chemical Society, 1984. **106**(18): p. 5375-5377.
99. Mabeck, J.T., et al., *Microfluidic gating of an organic electrochemical transistor*. Applied Physics Letters, 2005. **87**(1): p. 013503.
100. Nilsson, D., et al., *Electrochemical Logic Circuits*. Advanced Materials, 2005. **17**(3): p. 353-358.
101. Huang, J. and M.S. Wrighton, *Microelectrochemical multitransistor devices based on electrostatic binding of electroactive anionic metal complexes in protonated poly(4-vinylpyridine): devices that can detect and distinguish up to three species simultaneously*. Analytical Chemistry, 1993. **65**(20): p. 2740-2746.

102. Rani, V. and K.S.V. Santhanam, *Polycarbazole-based electrochemical transistor*. Journal of Solid State Electrochemistry, 1998. **2**(2): p. 99-101.
103. Saxena, V., V. Shirodkar, and R. Prakash, *A comparative study of a polyindole-based microelectrochemical transistor in aqueous and non-aqueous electrolytes*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2000. **4**(4): p. 231-233.
104. Gaponik, N.P., et al., *A polyaniline-based microelectrochemical transistor with an electrocatalytic gate*. Mendeleev Communications, 1997. **7**(2): p. 70-71.
105. Kumar, A. and J. Sinha, *Electrochemical Transistors for Applications in Chemical and Biological Sensing*. 2008. p. 245-261.
106. Nilsson, D., et al., *Bi-stable and Dynamic Current Modulation in Electrochemical Organic Transistors*. Advanced Materials, 2002. **14**(1): p. 51-54.
107. KHAN, Z.U., *Amplification circuits based on electrochemical transistors*, in *Linköpings universitet, Institutionen för systemteknik*. 2009, Linköpings universitet.
108. Panzer, M.J. and C.D. Frisbie, *Exploiting Ionic Coupling in Electronic Devices: Electrolyte-Gated Organic Field-Effect Transistors*. Advanced Materials, 2008. **20**(16): p. 3177-3180.
109. Ofer, D., R.M. Crooks, and M.S. Wrighton, *Potential dependence of the conductivity of highly oxidized polythiophenes, polypyrroles, and polyaniline: finite windows of high conductivity*. Journal of the American Chemical Society, 1990. **112**(22): p. 7869-7879.
110. Marcilla, R., et al., *Synthesis of Novel Polycations Using the Chemistry of Ionic Liquids*. Macromolecular Chemistry and Physics, 2005. **206**(2): p. 299-304.
111. Marcilla, R., et al., *Tuning the solubility of polymerized ionic liquids by simple anion-exchange reactions*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2004. **42**(1): p. 208-212.
112. Lee, J., et al., *Ion Gel Gated Polymer Thin-Film Transistors*. Journal of the American Chemical Society, 2007. **129**(15): p. 4532-4533.
113. Panzer, M.J. and C.D. Frisbie, *Polymer Electrolyte Gate Dielectric Reveals Finite Windows of High Conductivity in Organic Thin Film Transistors at High Charge Carrier Densities*. Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(19): p. 6960-6961.
114. Cho, J.H., et al., *Printable ion-gel gate dielectrics for low-voltage polymer thin-film transistors on plastic*. Nat Mater, 2008. **7**(11): p. 900-906.
115. Susan, M.A.B.H., et al., *Ion Gels Prepared by in Situ Radical Polymerization of Vinyl Monomers in an Ionic Liquid and Their Characterization as Polymer Electrolytes*. Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(13): p. 4976-4983.
116. Facchetti, A., *Dielectric materials: Gels excel*. Nature Materials, 2008. **7**: p. 839-840.
117. Marcilla, R., et al., *Tailor-made polymer electrolytes based upon ionic liquids and their application in all-plastic electrochromic devices*. Electrochemistry Communications, 2006. **8**(3): p. 482-488.
118. Svensson, P.-O., et al., *A sensor circuit using reference-based conductance switching in organic electrochemical transistors*. Applied Physics Letters, 2008. **93**(20): p. 203301.
119. Kaihovirta, N.J., et al., *Self-Supported Ion-Conductive Membrane-Based Transistors*. Advanced Materials, 2009. **21**(24): p. 2520-2523.
120. Berggren, M., et al., *PEDOT:PSS-Based Electrochemical Transistors for Ion-to-Electron Transduction and Sensor Signal Amplification*. 2008. p. 263-280.
121. Lee, J.B., V. Subramanian, and I. Ieee, *Organic Transistors on Fiber: A first step towards electronic textiles*. 2003 Ieee International Electron Devices Meeting, Technical Digest. 2003. 199-202.
122. Lee, J.B. and V. Subramanian, *Weave patterned organic transistors on fiber for E-textiles*. Electron Devices, IEEE Transactions on, 2005. **52**(2): p. 269-275.

123. Bonderover, E. and S. Wagner, *A woven inverter circuit for e-textile applications*. Electron Device Letters, IEEE, 2004. **25**(5): p. 295-297.
124. Bonfiglio, A., et al., *Organic field effect transistors for textile applications*. Information Technology in Biomedicine, IEEE Transactions on, 2005. **9**(3): p. 319-324.
125. Maccioni, M., et al., *Towards the textile transistor: Assembly and characterization of an organic field effect transistor with a cylindrical geometry*. Applied Physics Letters, 2006. **89**(14): p. 1435-15.
126. Cosseddu, P., et al., *Ambipolar organic field-effect transistors on unconventional substrates*. Applied Physics a-Materials Science & Processing, 2009. **95**(1): p. 49-54.
127. Locci, S., et al., *An Analytical Model for Cylindrical Thin-Film Transistors*. Electron Devices, IEEE Transactions on, 2007. **54**(9): p. 2362-2368.
128. Hamedi, M., R. Forchheimer, and O. Inganas, *Towards woven logic from organic electronic fibres*. Nat Mater, 2007. **6**(5): p. 357-362.
129. De Rossi, D., *A logical step*. Nature Materials, 2007. **6**(5): p. 328-329.
130. Hamedi, M., et al., *Fiber-Embedded Electrolyte-Gated Field-Effect Transistors for e-Textiles*. Advanced Materials, 2009. **21**(5): p. 573-577.
131. Cho, G., S. Lee, and J. Cho, *Review and Reappraisal of Smart Clothing*. International Journal of Human-Computer Interaction, 2009. **25**(6): p. 582-617.
132. Comert, A., et al., *The Suitability of Silver Yarn Electrodes for Mobile EKG Monitoring*, in *14th Nordic-Baltic Conference on Biomedical Engineering and Medical Physics*, A. Katashev, Y. Dekhtyar, and J. Spigulis, Editors. 2008. p. 198-201.
133. Bädeker, K., *Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen*. Annalen der Physik, 1907. **327**(4): p. 749-766.
134. Matar, S.F., et al., *Étude des structures électroniques de In₂O₃ pur et dopé avec l'étain* Investigation of the electronic structures of pure and tin-doped In₂O₃. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry, 2001. **4**(5): p. 367-373.
135. Sheng, S., et al., *p-type transparent conducting oxides*. physica status solidi (a), 2006. **203**(8): p. 1891-1900.
136. Minami, T., *New n-type transparent conducting oxides*. Mrs Bulletin, 2000. **25**(8): p. 38-44.
137. Batzill, M. and U. Diebold, *The surface and materials science of tin oxide*. Progress in Surface Science, 2005. **79**(2-4): p. 47-154.
138. Kurz, A., et al., *Strategies for novel transparent conducting sol-gel oxide coatings*. Thin Solid Films, 2006. **502**(1-2): p. 212-218.
139. Minami, T. *Transparent and conductive multicomponent oxide films prepared by magnetron sputtering*. 1999: AVS.
140. Warschkow, O., et al., *Interstitial Oxygen in Tin-Doped Indium Oxide Transparent Conductors*. Journal of the American Ceramic Society, 2006. **89**(2): p. 616-619.
141. WELLS, A.F., *STRUCTURAL INORGANIC CHEMISTRY*. 5th ed. 1985, London: Oxford University Press.
142. Gupta, L., A. Mansingh, and P.K. Srivastava, *Band gap narrowing and the band structure of tin-doped indium oxide films*. Thin Solid Films, 1989. **176**(1): p. 33-44.
143. Brumbach, M., et al., *Surface composition and electrical and electrochemical properties of freshly deposited and acid-etched indium tin oxide electrodes*. Langmuir, 2007. **23**(22): p. 11089-11099.
144. FRIEDRICH, J., et al., *Polythiophenes, process for their preparation and their use*. 1989: BAYER AG(DE).

145. Cui, X.Y. and D.C. Martin, *Electrochemical deposition and characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) on neural microelectrode arrays*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2003. **89**(1-2): p. 92-102.
146. Lefebvre, M., et al., *Chemical Synthesis, Characterization, and Electrochemical Studies of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(styrene-4-sulfonate) Composites*. Chemistry of Materials, 1999. **11**(2): p. 262-268.
147. Starck, H.C. *Data Sheet of CLEVIOS™ F CPP 105 DM*. [cited 2010 mars 16]; Available from: http://www.clevios.com/index.php?page_id=995&prod_service_id=312&anw_id=93&howlogin=yes&anfr=dbl&suchstart=938.
148. Klauk, H., et al., *Pentacene organic thin-film transistors for circuit and display applications*. IEEE Transactions on Electron Devices, 1999. **46**(6): p. 1258-1263.
149. Endres, R.G., et al., *Structural and electronic properties of pentacene molecule and molecular pentacene solid*. Computational Materials Science, 2004. **29**(3): p. 362-370.
150. McCullough, R.D., *The Chemistry of Conducting Polythiophenes*. Advanced Materials, 1998. **10**(2): p. 93-116.
151. Chen, T.A. and R.D. Rieke, *The first regioregular head-to-tail poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) and a regiorandom isopolymer: nickel versus palladium catalysis of 2(5)-bromo-5(2)-(bromozincio)-3-hexylthiophene polymerization*. Journal of the American Chemical Society, 1992. **114**(25): p. 10087-10088.
152. Sirringhaus, H., et al., *Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers*. Nature, 1999. **401**(6754): p. 685-688.
153. Bao, Z., A.J. Lovinger, and A. Dodabalapur, *Organic field-effect transistors with high mobility based on copper phthalocyanine*. Applied Physics Letters, 1996. **69**(20): p. 3066-3068.
154. Mattis, B.A., P.C. Chang, and V. Subramanian, *Effect of thermal cycling on performance of poly(3-hexylthiophene) transistors*, in *Organic and Polymeric Materials and Devices*, P.W.M. Blom, et al., Editors. 2003. p. 369-374.
155. Babel, A. and S.A. Jenekhe, *Alkyl chain length dependence of the field-effect carrier mobility in regioregular poly(3-alkylthiophene)s*. Synthetic Metals, 2005. **148**(2): p. 169-173.
156. MAHITIG, B., H. HAUFE, and H. BÖTTCHER, *Functionalisation of textiles by inorganic sol-gel coatings*. Journal of materials chemistry, 2005: p. 4385-4398.
157. EHRHART, G., *Elaboration et caractérisation de films vitreux nanostructurés par voie sol-gel. Mise en évidence du transfert d'énergie entre les nanoparticules semi-conductrices de CdS ou de ZnS et les ions Eu³⁺*, in *Laboratoire de Spectroscopie Infrarouge et Raman (LASIR)*. 2006, L'Université des Sciences et Technologies de Lille: Villeneuve d'Ascq.
158. BRINKER, C.J. and G.W. Scherer, *SOL-GEL SCIENCE The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. 1990, Londre: Harcourt Brace & Company, Publishers.
159. Landau, L. and B. Levich, *Dragging of a liquid by a moving plate*. Acta Physicochimica Urss, 1942. **17**: p. 42-54.
160. Brinker, C.J., et al., *Fundamentals of sol-gel dip coating*. Thin Solid Films, 1991. **201**(1): p. 97-108.
161. Aimé, R. and D.A. Marie, *Les dépôts de couches minces par PECVD (technique CVD assistée par plasma - plasma enhanced CVD)*, in *Les interactions ions énergétiques solides*. 1997.

162. Pratontep, S., et al., *Correlated growth in ultrathin pentacene films on silicon oxide: Effect of deposition rate*. Physical Review B, 2004. **69**(Copyright (C) 2010 The American Physical Society): p. 165201.
163. Wang, S.D., et al., *Correlation between grain size and device parameters in pentacene thin film transistors*. Applied Physics Letters, 2008. **93**(4): p. 043311.
164. Binnig, G., et al., *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*. Physical Review Letters, 1982. **49**(Copyright (C) 2010 The American Physical Society): p. 57.
165. Binnig, G., et al., *7 X 7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space*. Physical Review Letters, 1983. **50**(Copyright (C) 2010 The American Physical Society): p. 120.
166. Binnig, G., C.F. Quate, and C. Gerber, *Atomic Force Microscope*. Physical Review Letters, 1986. **56**(Copyright (C) 2010 The American Physical Society): p. 930.
167. García, R. and R. Pérez, *Dynamic atomic force microscopy methods*. Surface Science Reports, 2002. **47**(6-8): p. 197-301.
168. Vapaille, A. and R. Castagné, *Dispositifs et circuits intégrés semi-conducteurs*. 1987, Paris: Dunod.
169. Beaurain, A., et al., *Effects of annealing temperature and heat-treatment duration on electrical properties of sol-gel derived indium-tin-oxide thin films*. Thin Solid Films, 2008. **516**(12): p. 4102-4106.
170. Su, C., et al., *Preparation of ITO Thin Films by Sol-Gel Process and Their Characterizations*. Synthetic Metals, 2005. **153**(1-3): p. 9-12.
171. Zhang, J., et al., *Sol-gel preparation of poly(ethylene glycol) doped indium tin oxide thin films for sensing applications*. Optical Materials, 2004. **26**(1): p. 47-55.
172. Daoudi, K., et al., *Densification of In₂O₃:Sn multilayered films elaborated by the dip-coating sol-gel route*. Thin Solid Films, 2003. **445**(1): p. 20-25.
173. Alam, M.J. and D.C. Cameron, *Investigation of annealing effects on sol-gel deposited indium tin oxide thin films in different atmospheres*. Thin Solid Films, 2002. **420-421**: p. 76-82.
174. Perepelkin, K.E., et al., *Thermal Characteristics of Para-Aramid Fibres*. Fibre Chemistry, 2003. **35**(4): p. 265-269.
175. Tao, X., et al., *CO₂ laser-induced crystallization of sol-gel-derived indium tin oxide films*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2009. **96**(3): p. 741-749.
176. TOYOBO. *Technical Information (Revised 2001.9)*. [cited 2010 mai 02]; Available from: <http://www.toyobo.co.jp/e/seihin/kc/pbo/technical.pdf>.
177. PolysisLab. *Pentacene*. [cited 2010 mai 02]; Available from: <http://www.polysislab.com/>.
178. Kang, S.J., et al., *Geometric Effect of Channel on Device Performance in Pentacene Thin-Film Transistor*. Japanese Journal of Applied Physics, 2004. **43**: p. 7718.
179. Wang, G., et al., *Fabrication of regioregular poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors by dip-coating*. Synthetic Metals, 2004. **146**(2): p. 127-132.
180. Abdou, M.S.A., et al., *Interaction of Oxygen with Conjugated Polymers: Charge Transfer Complex Formation with Poly(3-alkylthiophenes)*. Journal of the American Chemical Society, 1997. **119**(19): p. 4518-4524.
181. Ihn, K.J., J. Moulton, and P. Smith, *Whiskers of poly(3-alkylthiophene)s*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1993. **31**(6): p. 735-742.
182. Merlo, J.A. and C.D. Frisbie, *Field Effect Transport and Trapping in Regioregular Polythiophene Nanofibers*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(50): p. 19169-19179.

183. Ihn, K.J., J. Moulton, and P. Smith, *WHISKERS OF POLY(3-ALKYLTHIOPHENE)S*. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 1993. **31**(6): p. 735-742.
184. Wang, G.M., et al., *Increased mobility from regioregular poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors*. Journal of Applied Physics, 2003. **93**(10): p. 6137-6141.
185. Starck, H.C. *Product data sheet*. [cited 2010 juin 07]; Available from: http://www.clevios.com/index.php?page_id=995&prod_service_id=312&anw_id=93&howlogin=yes&anfr=dbl&suchstart=602.
186. Meixner, R.M., et al., *Characterization of polymer inks for drop-on-demand printing systems*. Microsystem Technologies-Micro-and Nanosystems-Information Storage and Processing Systems, 2008. **14**(8): p. 1137-1142.
187. *Crompton OSi Specialties*. [cited 2010 juin 07]; Available from: <http://www.biryong.co.kr/datacenter/chemistry/silquesta186and187.pdf>.
188. *Valeur Fournie par la société H.C. Starck 30/06/2010*.
189. GHOSH, T.K., A. DHAWAN, and J.F. MUTH, *Formation of electrical circuits in textile structures*, in *Intelligent textiles and clothing*, H.R. Mattila, Editor. 2006, WOODHEAD PUBLISHING LIMITED: Cambridge.
190. COCHRANE, C., *Développement d'un système de mesure d'allongement pour voileure de parachute*. 2007, L'UNIVERSIT DES SCIENCES ET TECHNOLOGOIES DE LILLE: Villeneuve d'Ascq.
191. Nilsson, D., et al., *An all-organic sensor-transistor based on a novel electrochemical transducer concept printed electrochemical sensors on paper*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2002. **86**(2-3): p. 193-197.
192. Said, E., et al., *Effects of the Ionic Currents in Electrolyte-gated Organic Field-Effect Transistors*. Advanced Functional Materials, 2008. **18**(21): p. 3529-3536.
193. Macaya, D.J., et al., *Simple glucose sensors with micromolar sensitivity based on organic electrochemical transistors*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2007. **123**(1): p. 374-378.
194. Matyba, P., et al., *Graphene and Mobile Ions: The Key to All-Plastic, Solution-Processed Light-Emitting Devices*. Acs Nano, 2010. **4**(2): p. 637-642.
195. Sandstrom, A., P. Matyba, and L. Edman, *Yellow-green light-emitting electrochemical cells with long lifetime and high efficiency*. Applied Physics Letters, 2010. **96**(5).
196. Wijesiriwardana, R., *Inductive fiber-meshed strain and displacement transducers for respiratory measuring systems and motion capturing systems*. Ieee Sensors Journal, 2006. **6**(3): p. 571-579.
197. Zhang, H., et al., *Conductive knitted fabric as large-strain gauge under high temperature*. Sensors and Actuators a-Physical, 2006. **126**(1): p. 129-140.
198. Huang, C.T., et al., *A wearable yarn-based piezo-resistive sensor*. Sensors and Actuators a-Physical, 2008. **141**(2): p. 396-403.
199. Lorussi, F., et al., *Wearable, redundant fabric-based sensor arrays for reconstruction of body segment posture*. Ieee Sensors Journal, 2004. **4**(6): p. 807-818.
200. Choi, S. and Z.W. Jiang, *A wearable cardiorespiratory sensor system for analyzing the sleep condition*. Expert Systems with Applications, 2008. **35**(1-2): p. 317-329.

CO₂ laser-induced crystallization of sol–gel-derived indium tin oxide films

X.Y. Tao · I. Fsaïfes · V. Koncar · C. Dufour · C. Lepers ·
L. Hay · B. Capoen · M. Bouazaoui

Received: 11 November 2008 / Accepted: 19 February 2009 / Published online: 10 March 2009
© Springer-Verlag 2009

Abstract Indium tin oxide (ITO) thin films prepared by the *sol–gel* method have been deposited by the dip-coating process on silica substrates. CO₂ laser is used for annealing treatments. The electrical resistivity of sol–gel-derived ITO thin films decreased following crystallization after exposure to CO₂ laser beam. The topological and electrical properties of the irradiated surfaces have been demonstrated to be strongly related to the coating solution and to the laser processing parameters. Optimal results have been obtained for 5 dip-coating layers film from 0.4 mol/l solution irradiated by 0.6 W/m² laser power density. In this case, homogeneous and optically transparent traces were obtained with a measured sheet resistance of $1.46 \times 10^2 \Omega/\square$.

PACS 61.80.Ba · 79.20.Ds

1 Introduction

Indium tin oxide (tin-doped In₂O₃ ITO) is widely used in transparent conductive films. Due to its excellent optical and

electrical properties (high optical transparency, good electrical conductivity), ITO coating has attracted strong interest for various applications, such as transparent electrodes [1], protective coating [2], and solar cells [3]. ITO thin films can be elaborated by various methods, such as sputtering [4], evaporation [5], spray pyrolysis [6], and screen printing [7]. Recently, sol–gel process also began to be considered as an attractive method for ITO thin films fabrication because of its simplicity and low cost. Sol–gel thin films, mostly oxides or oxidic materials, are usually deposited in a two-stage process. In the first stage a gel film is deposited from a wet precursor solution by deposition methods, such as dipping, spinning, spraying, or aerosol deposition. Hydrolyzed metal alkoxide solutions in an alcohol solution are the most common precursor solutions. In the second stage the heat treatment converts the gel to an oxide film. The chemical conversion process can be described as a condensation of two hydroxyl groups forming a water and oxide bond.

In the recent decade heating treatments have been extensively explored for sol–gel-derived ITO thin films. However, these treatments are not adapted to textile structures that may be altered by the damaged intensive heat. Today laser processing is considered as an attractive method for thin-film treatment as it presents various advantages including noncontact processing, break of chipping, fast processing, high accuracy, small thermal effect, low environmental pollution, and production flexibility. Previously, photoirradiation with ultraviolet (UV) laser has been used to realize the markless pattern on the ITO thin film [8–10]. UV laser has been used as well as an annealing treatment to modify sol–gel-derived ITO films [11–14]. Up to now, only few works have been done by using infrared (IR) laser for ITO thin films heating treatment. O. Yavas et al. have used IR laser to etch the ITO thin film [8, 9]. J.G. Liu et al. have

X.Y. Tao (✉) · V. Koncar
ENSAIT/GEMTEX, 2 allée Louise et Victor Champier,
BP 30329, 59056 Roubaix, France
e-mail: xuyuan.tao@ensait.fr

I. Fsaïfes · C. Lepers · L. Hay · B. Capoen · M. Bouazaoui
Laboratoire PhLAM, CNRS UMR 8523, Université des Sciences
et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

C. Dufour
IEMN, CNRS, UMR 8520, Université des Sciences et
Technologies de Lille, Avenue Poincaré, BP 69, 59652 Villeneuve
d'Ascq, France

used CO₂ laser to deposit area-selective silver on the epoxy resin substrate [15].

The CO₂ laser capacity for annealing sol–gel-derived ITO films has not yet been previously considered in the literature. In this work, results obtained with the CO₂ laser used to anneal the coated layer deposited from the sol–gel process are presented. Comparing to conventional heating treatment (oven heating, 244 nm UV beam treatment) CO₂ laser allows to achieve different power levels up to 120 W making the treatment reproducible and faster. High temperatures are achieved in a few seconds leading to crystallization and densification of sol–gel films on silica substrates. The results of circuit patterns of silica substrates have been measured using scanning electron microscopy (SEM). The sheet resistances have been measured by *four-probe* method. Moreover, the main parameters of laser processing influencing the film treatment are analyzed.

The paper is organized as follows: in Sect. 2 the experimental procedure of coating solution preparation, dip-coating, and infrared laser photoirradiation are described. In Sect. 3 morphological and electrical properties are presented and theoretical background is given. Finally, conclusion and future work perspective are in Sect. 4.

2 Experimental procedure

2.1 Solution preparation and coating procedure

The preparation of coating solutions has been presented in our previous work [16]. Coating solutions were prepared by using anhydrous indium trichloride (InCl₃), dihydrate tin dichloride (SnCl₂ · 2H₂O) as precursors. InCl₃ was dissolved in 2,4-pentanedione and the solution was refluxed at 85°C for 3 h. Tin salt was dissolved in absolute ethanol at room temperature. These solutions were then mixed and refluxed at 85°C for 3–5 h. Solutions with metal (In+Sn) concentrations of 0.2 and 0.4 mol/l were prepared. All solutions were synthesized in a glove box under an anhydrous nitrogen atmosphere. Synthetic fused silica substrates were carefully cleaned with a detergent and washed with distilled water and ethanol. The substrates were dipped in the starting solution for 30 s and then withdrawn at a rate of 10 cm/min. The coated substrates were heated at 260°C for 10 min under ambient atmosphere after each dipping in order to dry the ITO layers and evacuate the impurities in the coating film. The coating process was repeated for 5 and 10 times.

2.2 Laser irradiation

The laser treatment was carried out just after the dip-coating procedure. The used infrared laser is a CO₂ one working at 10.6 μm wavelength. It delivers a maximum power of 10 W.

The laser is equipped with external current controller which permits to adjust the desired power during the treatment of thin films by using either continuous or pulsed wave mode. Here, the CO₂ laser beam is used in continuous wave mode.

The thin films have been treated in dynamic regime. The silica samples were mounted on a linear motor driven system which permits to move the films in the horizontal and/or vertical directions during the photoirradiation. The linear motion system is controlled by a computer and allows to adjust the treated distance within the thin films, the motion speed, and the number of forward/back scanning. The diameter of the laser beam is ~3.5 mm. The laser power density varies from 0.09 to 0.79 W/m². The number of forward/back scanning varies from 2 to 8 and the scanning speeds are 0.2, 0.4, and 0.8 mm/s.

2.3 Texture and electrical properties

All treated samples were protected in a nitrogen–air box before texture and electrical properties measurements. The textural properties of the ITO films surfaces were then investigated by SEM (ZEISS ULTRA 55). The film thickness measurements were performed using the surface profilometry technique (Tencor P10 profilometer). The sheet resistance has been measured by *four-probe* method (glove box MBRAUN and Agilent 4155C Semiconductor Parameter Analyzer).

3 Results and discussion

In the procedure of dip-coating, since the substrate was dipped in the solution and heated in the oven once, a layer of thin film is formed on the surface. Two coating solution concentrations have been used 0.2 and 0.4 mol/l. Four types of samples were prepared to be treated by CO₂ laser photoirradiation: 5 dip-coating layers from 0.2 mol/l, 10 dip-coating layers from 0.2 mol/l, 5 dip-coating layers from 0.4 mol/l, and 10 dip-coating layers from 0.4 mol/l. The thickness of each layer was measured (13 nm for 0.2 mol/l solution concentration and 100 nm for 0.4 mol/l).

3.1 Morphology

Before the laser irradiation the dried coated layer was brown. The color of 10 dip-coating layers was deeper than that of 5 dip-coating layers. The surface of coating was homogeneous. After the CO₂ laser treatment transparent or black traces have been observed in the substrate surface. The morphology of traces depends on parameters, such as the thickness of layer, the scanning speed, and the number of forward/back scanning. In some cases, there were some microcracks inside the traces.

Fig. 1 The SEM images of the coating film with solution concentration of 0.4 mol/l, number of forward/back scanning of 8, scanning speed of 0.2 mm/s, laser power density of 0.39 W/m². (a) 10 dip-coating layers, (b) 5 dip-coating layers

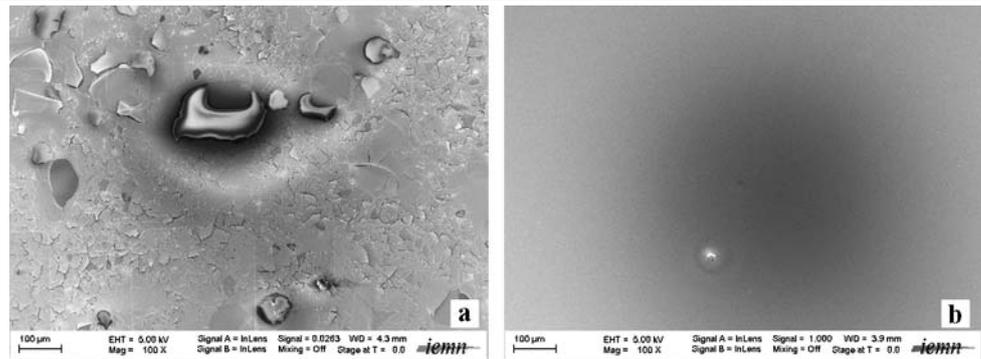
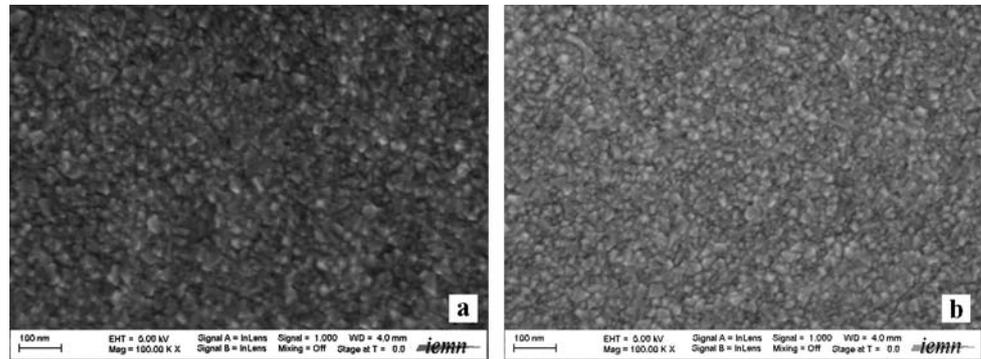


Fig. 2 The SEM images for two samples with power density of 0.39 W/m², scanning amount of 8, concentration of solution of 0.2 mol/l, number of layers of 10. (a) The scanning speed is 0.2 mm/s; (b) the scanning speed is 0.4 mm/s



3.1.1 Influence of the layer thickness

When the layer was thick (100 nm/layer for 0.4 mol/l), the number of dip-coating layers has to be considered. For 5 dip-coating layers, the obtained traces after laser irradiation were transparent. In this case, the solvent was rapidly evaporated. However, blackness was observed on the sample surface for the 10 dip-coating layers as the solvent could not rapidly evaporate. The polymer materials were partially left on the sample bottom and the penetrated air changed the reflection index. For power densities between 0.21 and 0.61 W/m², some cracks and chips were observed in the case of 10 dip-coating layers (Fig. 1a). In the case of 5 dip-coating layers, the surface was more homogeneous (Fig. 1b). When cracks and chips occurred, the resistance was not strongly affected but the uniformity was deteriorated.

In the case of 0.2 mol/l solution concentration, all the surfaces are transparent both for 5 and 10 dip-coating layers. That can be considered as the result of the thin thickness of each dip-coating layer (13 nm/layer for 0.2 mol/l).

3.1.2 Influence of the scanning speed

In the case of thick layers, the influence of scanning speed is not important. Densification and crystallization are likely similar when using two scanning speeds of 0.2 and 0.4 mm/s (Fig. 2). The grains sizes varied from 20 to 30 nm.

In the case of thin layers (5 dip-coating layers from 0.2 mol/l), the influence of scanning speed is obvious. The

energy is uniformly absorbed. The difference in the temperature between the first layer and the last one can be neglected. When the scanning speed is low (0.2 mm/s), the quantity of absorbed energy is increased comparing to the high-speed case (0.4 mm/s). Consequently, the densification of grains is improved, but the uniformity is not guaranteed (Fig. 3). This can be due to the fact that high absorbed energy destroys the grains construction.

3.1.3 Influence of the number of forward/back scanning

The number of forward/back scanning during the photoirradiation affected the total energy absorbed by layers. The more is the number of forward/back scanning, the more is the energy absorbed. As shown in Fig. 4, the more is the number of forward/back, the better is the densification and the crystallization (Fig. 4a). In contrast, because of the lack of absorbed energy, the formation of grains is not obvious (Fig. 4c).

3.1.4 Influence of the laser power density

Using a CO₂ laser with high power density leads to the destruction of the layer surface [15]. In this condition, the expected temperature is very high. For low power density (<0.21 W/m²), the crystallization is impossible. As presented in Fig. 5, when the laser power density was greater than 0.60 W/m² (Fig. 5a) grains were not uniform (some

Fig. 3 The SEM images for two samples with power density of 0.39 W/m^2 , number of forward/back scanning of 8, solution concentration of 0.2 mol/l , number of dip-coating layers of 5. (a) the scanning speed is 0.2 mm/s ; (b) the scanning speed of is mm/s)

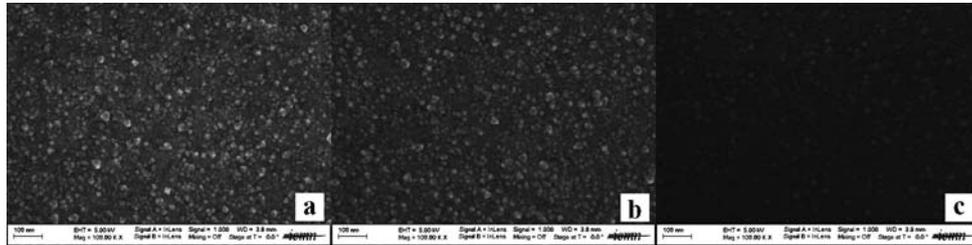
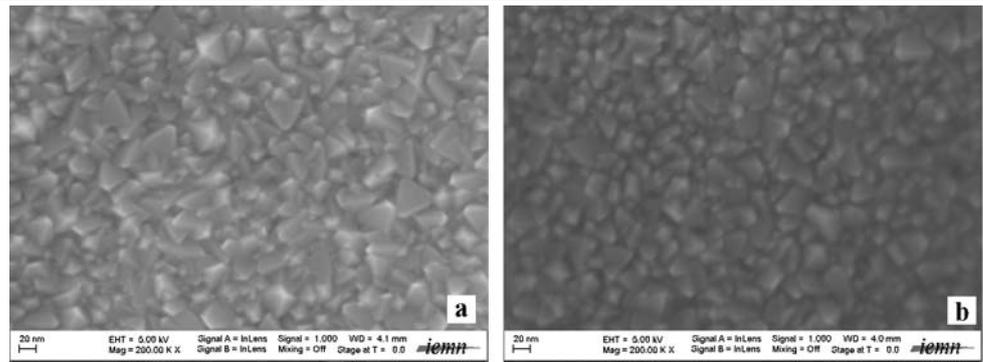
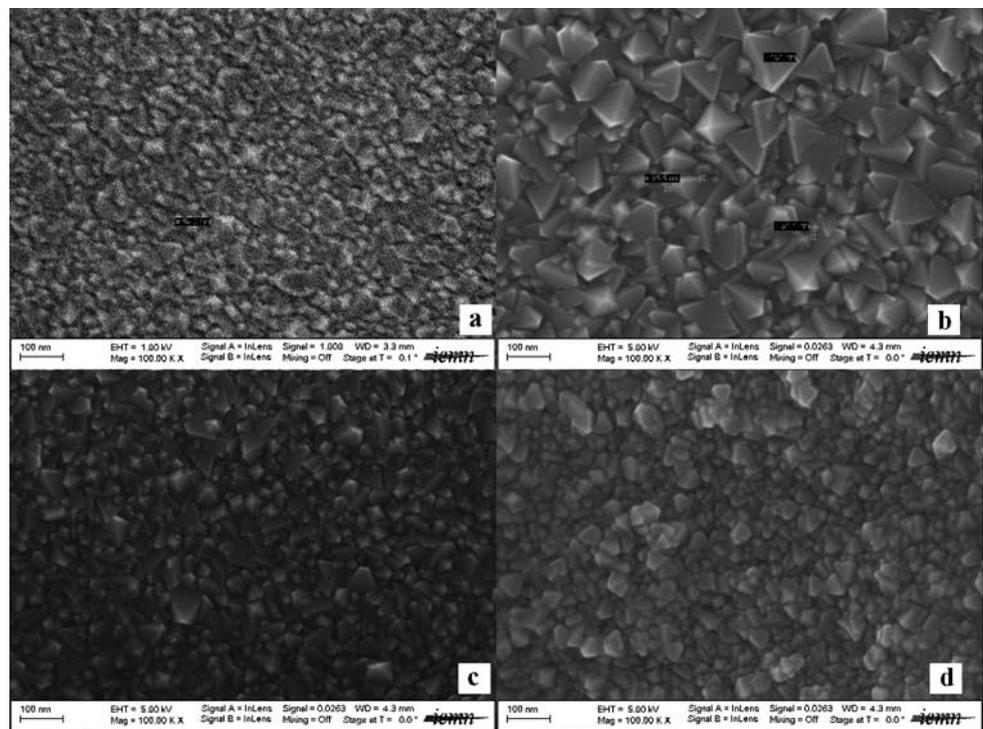


Fig. 4 The SEM images for three samples with power density of 0.39 W/m^2 , scanning speed of 0.4 mm/s , solution concentration of 0.2 mol/l , number of dip-coating layers of 5. (a) The number of forward/back scanning is 8; (b) The number of forward/back scanning is 4; (c) The number of forward/back scanning is 2

Fig. 5 The SEM images for samples with scanning speed of 0.2 mm/s , number of forward/back scanning of 8, solution concentration of 0.4 mol/l , number of dip-coating layer of 10 (the laser power densities are (a) 0.71 W/m^2 , (b) 0.60 W/m^2 , (c) 0.39 W/m^2 , (d) 0.33 W/m^2)



grains have a size of 50 to 60 nm) and could be entirely destroyed. When the power density was moderate (from 0.60 to 0.39 W/m^2 (Fig. 5b, c)) grains were crystallized. The grain size was reduced gradually by the decrease of laser's power density. The largest grain in the case of 0.60 W/m^2

was around 150 nm. The crystals in the case of 0.60 W/m^2 were less homogeneous than those of 0.39 W/m^2 . The SEM image of 0.33 W/m^2 (Fig. 5d) were similar to those realized by the high-temperature annealing presented in our previous paper [16].

Because of the high power density ($>0.60 \text{ W/m}^2$), the layer surface forms separated chips leading to a bad conductivity (Fig. 6). The uniformity of the surface became bad. For a medium power density, there were sometimes cracks in a few areas that were not crystallized in the coating layer (Fig. 7). These effects were driven by the surface tension gradient during crystallization and densification [17]. It should be noted that the trace was invisible when the power density of laser was less than 0.21 W/m^2 whatever the speed or the number of forward/back scanning.

When the ITO layer was annealed in an oven, the size of crystal for the concentration of 0.4 mol/l was greater than that of 0.2 mol/l . However, when the layer was annealed by the CO₂ laser beam, the size was rather determined by the power density of laser beam.

3.2 Electrical property

The sheet resistance of ITO layer is related to the crystallization and the densification of grains. If the crystals are large ($50\text{--}60 \text{ nm}$), the resistance is low. This relationship

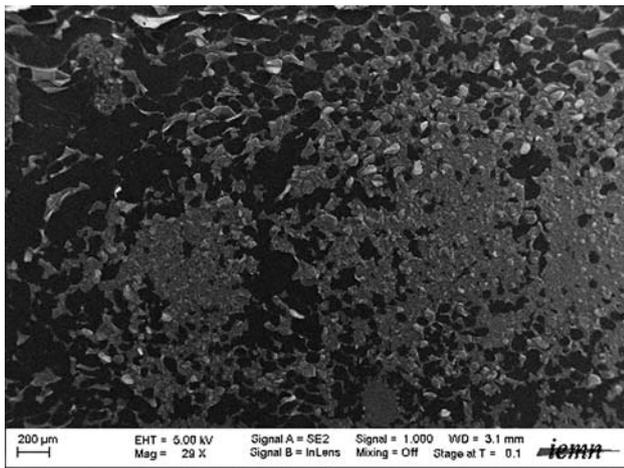
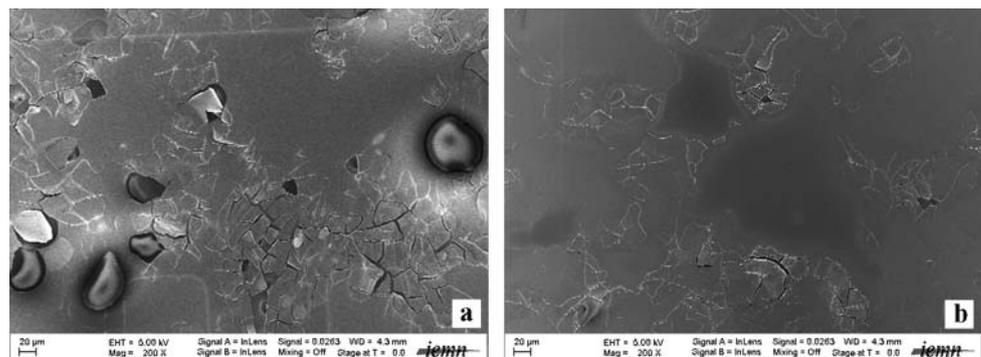


Fig. 6 The SEM image of the sample with scanning speed of 0.2 mm/s , number of forward/back scanning of 8, solution concentration of 0.4 mol/l , number of dip-coating layers of 10, and laser power density of 0.71 W/m^2

Fig. 7 The SEM image of the cracks on sample with scanning speed of 0.2 mm/s , number of forward/back scanning of 8, solution concentration of 0.4 mol/l , number of dip-coating layers of 10. The laser power densities are (a) 0.60 W/m^2 , (b) 0.39 W/m^2



was discussed in the previous paper [16]. The factor which seriously affects the resistance is the homogeneity of the surface. Since the surface is formed by isolated chips, resistance measurements at different locations take different dispersed values.

3.2.1 Influence of the layer thickness

The influence of the layer thickness on the sheet resistance was not obvious, even if there were cracks on the surface of 10 layers. This can be explained by the continuity of the bottom layers.

As shown in Fig. 8, the measured resistance difference between 10 dip-coating layers and 5 dip-coating layers was not considerable. Although in the case of low power density the sheet resistance of 10 layers was almost ten times lower than for 5 layers, the two samples in this level of power density were not conductive. It should be noted that when the laser power density is greater than 0.6 W/m^2 the samples are not conductive as the surface was badly damaged. The broken chains of grains do not allow conductive paths forming.

3.2.2 Influence of the scanning speed

As shown in Fig. 9, the sheet resistance in the case of low-speed scanning was lower than that for high-speed scanning. This could be easily explained by the totally radiated energy. If the laser power densities are equal, absorbed energy for low-speed scanning was higher than that for the high-speed scanning. Therefore, the annealing duration for 10 layers was long.

In Fig. 9, the sheet resistance at the speed of 0.2 mm/s was always lower than that at 0.4 mm/s when the laser power density was less than 0.6 W/m^2 . These two curves converged when the laser power density was 0.6 W/m^2 . Lower the scanning speed, more energy is absorbed by the films. When the laser power density is sufficiently high (0.6 W/m^2), the two curves converge. This can be explained by the fact that the power density is high enough to anneal the grains even if the sheet resistance is a bit lower for slower speed this scanning speed is not economically interesting.

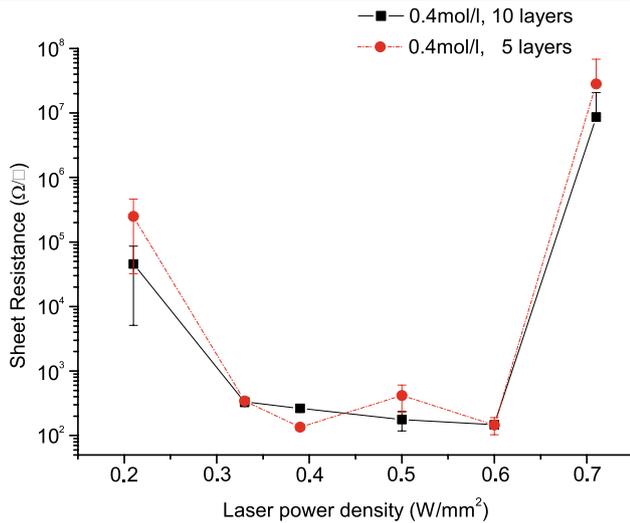


Fig. 8 The sheet resistance of the samples with scanning speed of 0.2 mm/s, number of forward/back scanning of 8

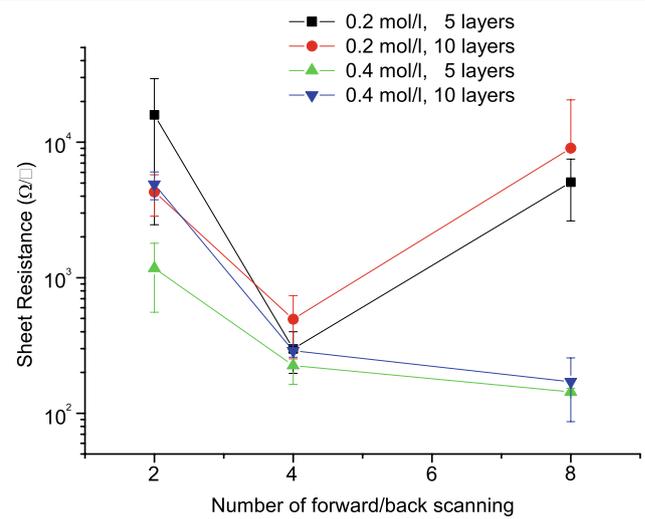


Fig. 10 The sheet resistance of samples with laser power density of 0.5 W/m², scanning speed of 0.4 mm/s

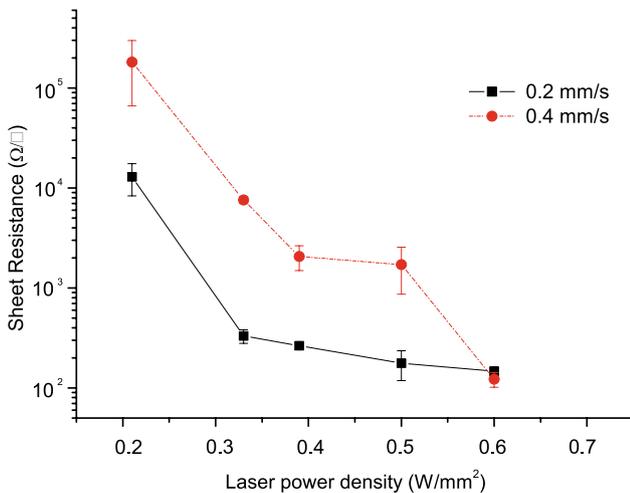


Fig. 9 The sheet resistance of samples with number of forward/back scanning of 8, solution concentration of 0.4 mol/l, number of dip-coating layers of 10

3.2.3 Influence of the number of forward/back scanning

The sheet resistance was also influenced by the number of forward/back scanning (Fig. 10). In the case of thin layers (0.2 mol/l), when slices are scanned four times, their electrical resistance were low. Neither the samples treated by two-time scanning nor by four-time scanning gave good conductivity. In one hand, insufficiently absorbed energy did not satisfy the crystallization and densification demands for the two-time scanning. On the other hand, eight-time scanning increased the probability to destroy the surface since its thinness. This phenomenon will be explained in Sect. 3.3.

However, in the case of thick layers (0.4 mol/l), eight-time scanning still decreased the sheet resistance. That could be due to the thick layers which need more energy. For both

two- and eight-time scanning, the variations of resistance were greater than for the four-time scanning. The important variation for two-time scanning was a result of insufficiently absorbed energy that was unable to give an abundant crystallization. The cause of great variation for eight-time scanning was that a portion of crystals might be destroyed by the laser beam. Even if the eight-time scanning gave low sheet resistance, from the point of view of efficiency, four-time scanning is more economical and interesting.

3.2.4 Influence of the laser power density

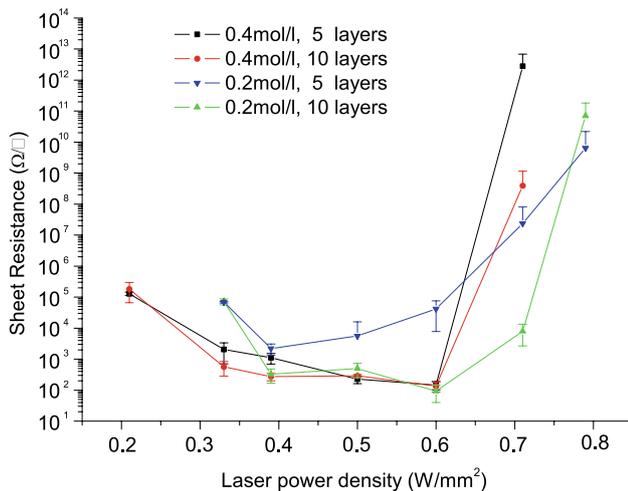
From Fig. 9, the laser power density influences seriously the resistance. Considering the results of previous analysis, we found that the power density of 0.6 W/m² was the most suitable for CO₂ laser treatment. The high power density will destroy the surface layer and the low power density can not give a sufficient energy. The power densities from 0.4 to 0.6 W/m² are optimal for a good sheet resistance (Fig. 11).

Table 1 lists all the sheet resistances of samples with scanning speed of 0.4 mm/s and scanning number of 4. The lowest resistance of $9.25 \times 10^1 \Omega/\square$ was achieved by the concentration of 0.2 mol/l and 10 layers radiated by the 0.60 W/m² laser beam. However, for this sample, the standard deviation was too high. Thus, the reasonable results were respectively 1.35×10^2 and $1.46 \times 10^2 \Omega/\square$ for samples of 10 layers and 5 layers from 0.4 mol/l solution concentration irradiated by 0.60 W/m² laser beam.

The sheet resistances from 0.4 mol/l solution concentration were acceptable in the range of 0.39–0.60 W/m². In that interval of laser power density, the resistances were low. For the power densities less than 0.33 W/m², the layers of ITO were unable to absorb enough energy to crystallize and to densify the grains. For power densities higher

Table 1 The sheet resistance measured by the four-probe method. The scanning speed is 0.4 mm/s and the number of scanning is 4

Concentration of coating solution Layer	The sheet resistance (Ω/\square)							
	0.4 mol/l				0.2 mol/l			
	10		5		10		5	
Power density of laser (W/m^2)	Mean	S.d.	Mean	S.d.	Mean	S.d.	Mean	S.d.
0.79					7.00×10^{10}	1.13×10^{11}	7.66×10^9	1.71×10^{10}
0.71	3.89×10^8	7.65×10^8	2.83×10^{12}	4.00×10^{12}	7.97×10^3	5.30×10^3	2.82×10^7	6.30×10^7
0.60	1.35×10^2	4.69×10^1	1.46×10^2	4.33×10^1	9.25×10^1	5.25×10^1	4.19×10^4	3.43×10^4
0.50	2.89×10^2	3.00×10^1	2.25×10^2	6.15×10^1	4.49×10^2	2.42×10^2	5.55×10^3	1.05×10^4
0.39	2.73×10^2	7.31×10^1	1.11×10^3	4.17×10^2	3.25×10^2	1.58×10^2	2.03×10^3	8.48×10^2
0.33	5.59×10^2	2.75×10^2	2.04×10^3	1.34×10^3	7.17×10^4	1.58×10^4	6.93×10^4	4.15×10^3
0.21	1.82×10^5	1.16×10^5	1.29×10^5	1.52×10^4				

**Fig. 11** The sheet resistance of samples from different concentrations and number of layers. The scanning speed is 0.4 mm/s and the number of scanning is 4

than $0.60 W/m^2$, the surface was destroyed and isolated chips were created due to the high energy. Consequently, the coating layers could not be continuous and conductive (Figs. 5–7). Meanwhile, the acceptable interval was 0.39 – $0.71 W/m^2$ for $0.2 mol/l$ solution concentration.

According to Table 1, within the range of 0.33 – $0.60 W/m^2$, the resistances for the concentration of $0.4 mol/l$ are more homogeneous than that of $0.2 mol/l$. This may be explained by the influence of the concentration of coating solution to the thickness of each layer. The thin layers were more easily influenced by cracking. The resistance of $0.2 mol/l$ was unstable compared to those for $0.4 mol/l$.

3.3 Discussion

From the previous result, some cracks and chips have been found on the surface of the coated film which were caused by the driving force of the shrinkage. The driving force of

shrinkage include chemical effects, such as condensation reaction [18], and physical effects, such as osmosis [19], disjoining forces [20], moisture stress [21], and capillary pressure [22]. The large pressure gradient can develop through the thickness of gel, such that the network is compressed more at the exterior surface than in the interior of the body. Fluid flow is the principal transport mechanism in both saturated and unsaturated media, but diffusion of vapor becomes increasingly important as the liquid content of the pores decreases.

The process of drying of a porous material can be divided into several stages. First, the body shrinks by an amount equal to the volume of liquid that evaporates, and the liquid–vapor interface remains at the external surface of the body. We called this step “constant rate period” (CRP). The second stage begins when the body becomes too stiff to shrink and the liquid recedes into the interior leaving air-filled pores near the surface. The further evaporation drives the meniscus into the body as air enters the pores, the surface may become less translucent [23]. This stage was named “first falling rate period” (FRP1). However, as the distance from the exterior to the drying front increases, the capillary pressure gradient decreases and therefore so does the flux. Even as air invades the pores, a continuous liquid film supports flow the exterior so evaporation continues to occur from the surface of the proceed only by evaporation of the liquid with the body and diffusion of the vapor to the outside. At this stage, drying is said to enter the “second falling rate period” (FRP2).

During the CRP the tension in the liquid does two things: it compresses the network and induces flow from the interior. For the meniscus remained at the surface of the network, the rate of evaporation (\dot{V}_E) must equal the flux of liquid (J) to the surface, which is given by Darcy’s law:

$$J_{\text{surface}} = \frac{D}{\eta L} \nabla P \Big|_{\text{surface}} = \dot{V}_E$$

where D is the permeability of the network and η_L is the viscosity of the liquid. The lower the permeability, the greater the pressure gradient must be to support a given evaporation rate. The higher tension in the liquid near the outer surface makes that portion of the network shrinks faster than the body as a whole, so it tends to crack. The steeper ∇P , the greater the difference in shrinkage rate between the exterior and interior and the more likely the gel is to fracture.

The average tension $\langle P \rangle$ in the liquid during the CRP is the sum of the syneresis pressure P_s and the average tension produced in the liquid by evaporation P_E

$$\langle P \rangle = P_s + P_E = P_s + K_G \dot{V}_E / L$$

where K_G is the bulk viscosity of the network and L is the half thickness of the plate.

Obviously, the pressure in the pores is not uniform, because of the low permeability of the network. The pressure distribution in the plate during the CRP is given by [24]

$$P = \langle P \rangle + \frac{H_G \dot{V}_E}{L} \left[\frac{\alpha \cosh(\alpha z / L)}{\sinh(\alpha)} - 1 \right] \quad (1)$$

where the faces of the plate are at $z = \pm L$ and the midplane is at $z = 0$. The parameter α is defined by

$$\alpha = \sqrt{\frac{L^2 \eta_L}{D H_G}}$$

where H_G is the viscosity of the network ($H_G = K_G + \frac{4}{3} G_G \approx 3K_G$, $G_G =$ shear viscosity of network). The quantity in brackets in (1), which represents the pressure variation through the body. The difference in pressure between the middle and the surface of the plate increase with α , so it is large when the permeability is small (as in gels) or the plate is thick. That can explain the presence of cracks in the solution of 0.4 mol/l and the fracture for the 10 layers.

If the plate dries from only one side, which matches the case of heating by laser, the pressure distribution is asymmetrical [24]. Since the network is compressed more on the drying face, the plate becomes concave toward the drying side. The radius of curvature, r_c , of the plate is given by

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{r_c} \right) &= - \frac{\dot{V}_E}{2L^2} \left\{ \frac{\alpha^2 [1 - \tanh(\alpha) / \alpha]}{\alpha^2 - 2[1 - \tanh(\alpha) / \alpha]} \right\} \\ &\approx - \frac{\dot{V}_E}{2L^2} \alpha^2 \approx - \frac{\dot{V}_E \eta_L}{2D H_G} \quad (\alpha \leq 1) \end{aligned}$$

Thus the curvature is greater (r_c is smaller in magnitude) when the evaporation rate is great and the permeability and viscosity of the network are small.

The network experiences a tensile stress, σ_x , equal to

$$\sigma_x \approx P - \langle P \rangle \quad (2)$$

The greatest tension occurs at the drying surface where P is greatest. From (1) and (2) the stress at $z = L$ is

$$\sigma_x = \frac{H_G \dot{V}_E}{L} \left[\frac{\alpha \cosh(\alpha z / L)}{\sinh(\alpha)} - 1 \right]$$

or, when $\alpha \leq 1$,

$$\sigma_x \approx L \eta_L \dot{V}_E / 3D \quad (3)$$

Equation (3) accounts for the result that the cracking is most likely for thick gels (5 and 10 layers) and high drying rates (heating by laser) for the 0.4 mol/l concentration.

The reason, that even when the thin film (0.2 mol/l) has been heated by laser there is not the crack in the surface can be explained in the case of Strawbridge et al. [25, 26]. It seems sufficient to cause complete collapse of the porosity in some case for a material with very compliant matrix. The fascinating observation is that inorganic films thinner than $\sim 0.5 \mu\text{m}$ do not crack, regardless of the drying rate, whereas films thicker than $\sim 1 \mu\text{m}$ are virtually impossibly to dry without cracks.

4 Conclusion

In this paper we have demonstrated a feasible CO_2 laser photoirradiation treatment in order to obtain transparent conductive ITO thin films. The reasonable results have been obtained by using 0.6 W/m^2 laser to irradiate the five-layer dipped film of 0.4 mol/l concentration solution. The sheet resistance of $1.46 \times 10^2 \Omega/\square$ had been achieved, which is comparable to the result of conventional heating treatment. The irradiated trace was uniform and transparent without cracks and chips. The further work will focus on the application of CO_2 laser treatment on polymer and textile substrates. The surface temperature values during the photoirradiation will be studied in the near future.

References

1. W. Cunningham, K. Mathieson, F.A. McEwan, A. Blue, R. McGeachy, J.A. McLeod, C. Morris-Ellis, V. O'Shea, K.M. Smith, A. Litke, M. Rahman, Fabrication of microelectrode arrays for neural measurements from retinal tissue. *J. Phys. D, Appl. Phys.* **34**(18), 2804–2809 (2001)
2. Y. Aoshima, M. Miyazaki, K. Sato, Y. Akao, S. Takaki, K. Adachi, Improvement of alkali durability of silver-based multilayer coatings for use in flat panel displays. *Jpn J. Appl. Phys., Part 1, Regular Pap. Short Notes Rev. Pap.* **40**(6A), 4166–4170 (2001)
3. J. Calderer, J.C. Manificier, L. Szepessy, J.M. Darolles, M. Perotin, Silicon (normal-type)- In_2O_3 (sn doped) solar-cells characterization. *Rev. Phys. Appl.* **14**(3), 485–490 (1979)
4. M. Boehme, C. Charton, Properties of ITO on pet film in dependence on the coating conditions and thermal processing. *Surf. Coat. Technol.* **200**(1–4), 932–935 (2005)

5. Y. Shigesato, D.C. Paine, T.E. Haynes, Lattice-defects in o+ implanted tin-doped indium oxide-films. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2, Lett.* **32**(9B), L1352–L1355 (1993)
6. J.C. Manificier, L. Szepessy, J.F. Bresse, M. Perotin, R. Stuck, In₂O₃-(sn) and SnO₂-(f) films—application to solar-energy conversion. 1. preparation and characterization. *Mater. Res. Bull.* **14**(1), 109–119 (1979)
7. B. Bessais, N. Mliki, R. Bennaceur, Technological, structural and morphological aspects of screen-printed ITO used in ITO Si type-structure. *Semicond. Sci. Technol.* **8**(1), 116–121 (1993)
8. O. Yavas, M. Takai, High-speed maskless laser patterning of thin films for giant microelectronics. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1, Regular Pap. Short Notes Rev. Pap.* **38**(12B), 7131–7134 (1999)
9. O. Yavas, M. Takai, Effect of substrate absorption on the efficiency of laser patterning of indium tin oxide thin films. *J. Appl. Phys.* **85**(8), 4207–4212 (1999)
10. J.G. Lunney, R.R. Oneill, K. Schulmeister, Excimer laser etching of transparent conducting oxides. *Appl. Phys. Lett.* **59**(6), 647–649 (1991)
11. H. Imai, A. Tominaga, H. Hirashima, M. Toki, M. Aizawa, Ultraviolet-laser-induced crystallization of sol-gel derived indium oxide films. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **13**(1–3), 991–994 (1998)
12. H. Imai, A. Tominaga, H. Hirashima, M. Toki, N. Asakuma, Ultraviolet-reduced reduction and crystallization of indium oxide films. *J. Appl. Phys.* **85**(1), 203–207 (1999)
13. N. Asakuma, T. Fukui, M. Toki, H. Imai, Low-temperature synthesis of ITO thin films using an ultraviolet laser for conductive coating on organic polymer substrates. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **27**(1), 91–95 (2003)
14. M.F. Chen, Y.P. Chen, W.T. Hsiao, Z.P. Gu, Laser direct write patterning technique of indium tin oxide film. *Thin Solid Films* **515**(24), 8515–8518 (2007)
15. J.G. Liu, C.H. Chen, J.S. Zheng, J.Y. Huang, CO₂ laser direct writing of silver lines on epoxy resin from solid film. *Appl. Surf. Sci.* **245**(1–4), 155–161 (2005)
16. A. Beaurain, D. Luxembourg, C. Dufour, V. Koncar, B. Capoen, M. Bouazaoui, Effects of annealing temperature and heat-treatment duration on electrical properties of sol-gel derived indium-tin-oxide thin films. *Thin Solid Films* **516**(12), 4102–4106 (2008)
17. J. Bischof, D. Scherer, S. Herminghaus, P. Leiderer, Dewetting modes of thin metallic films: Nucleation of holes and spinodal dewetting. *Phys. Rev. Lett.* **77**(8), 1536–1539 (1996)
18. T. Tanaka, *Gels. Sci. Am.* **244**(1), 124 (1981)
19. J. Livage, The gel route to transition-metal oxides. *J. Solid State Chem.* **64**(3), 322–330 (1986)
20. J.N. Israelachvili, Measurements of hydration forces between macroscopic surfaces. *Chem. Scr.* **25**(1), 7–14 (1985)
21. R.Q. Packard, Moisture stress in unfired ceramic clay bodies. *J. Am. Ceram. Soc.* **50**(5), 223–229 (1967)
22. G.W. Scherer, Correction of drying gels. 1. General-theory. *J. Non-Cryst. Solids* **92**(2–3), 375–382 (1987)
23. P.G. Simpkins, D.W. Johnson, D.A. Fleming, Drying behavior of colloidal silica-gels. *J. Am. Ceram. Soc.* **72**(10), 1816–1821 (1989)
24. G.W. Scherer, Drying gels. 8. Revision and review. *J. Non-Cryst. Solids* **109**(2–3), 171–182 (1989)
25. I. Strawbridge, P.F. James, Thin silica films prepared by dip coating. *J. Non-Cryst. Solids* **82**(1–3), 366–372 (1986)
26. I. Strawbridge, P.F. James, The factors affecting the thickness of sol-gel derived silica coatings prepared by dipping. *J. Non-Cryst. Solids* **86**(3), 381–393 (1986)

Novel Geometry Pattern for the Wire Organic Electrochemical Textile Transistor

Xuyuan TAO,^{a,b,z} Vladan KONCAR,^a and Claude DUFOUR^b

^a GEMTEX,ENSAIT, 2 allée Louise et Victor Champier, 59056 Roubaix, France

^b IEMN (CNRS, UMR 8520), Université des Science et Technologies de Lille, Avenue Poincare BP 69 F59652 Villeneuve d'Ascq, France

^z Email: xuyuan.tao@ensait.fr

Abstract

Polyelectrolytes are promising materials as gate dielectrics in organic electrochemical transistor. On the other side, the fibre form transistor has become one of the most interesting topics in the field of smart textiles. The use of PEDOT:PSS to realize a parallel wire electrochemical textile transistor has been reported. A new geometry pattern makes the transistor easier to insert into textile fabric making the large-scale production possible. The length of transistor can be up to several centimeters. The On/Off ratio reached up to 10^3 . The switch time is near 15s. An inverter circuit and a NOR-gated circuit have been realized by WECTs. An amplifier was fabricated by using one transistor as well in order to demonstrate the feasibility of fully textile electronic circuits.

Keywords: smart textile, electrochemical transistor, PEDOT: PSS, textile electronics

Introduction

Interest in textile transistors has been growing rapidly in recent decade. According to articles published until now, fibre transistors can be divided into two families: wire thin film transistors (WTFTs)¹⁻³ and wire electrochemical transistors (WECTs)⁴⁻⁵. The advantage of WTFTs is the short response time ($< 1\mu\text{s}$), meanwhile the magnitude of the voltage required to control the gate is as high as several tens of volts. On the other hand, the required control voltage for WECTs is only 2~3V. However, the large switch time, more than several tens of seconds, scales down WECTs technology to quasi-static applications. The difference between properties of WTFTs and WECTs result from different insulating materials between the gate and semiconductor layers. For conventional organic field-effect transistors, the insulating material is obtained from inorganic oxide (i.e. SiO_2) or polymer dielectrics ($\sim 10\text{ nF/cm}^2$). Meanwhile for electrochemical transistors, the insulating layer is realised by the liquid or gel electrolyte ($> 10\ \mu\text{F/cm}^2$)⁶. The excellent high capacitance of electrolytes results from the formation of electric double layers (EDLs) at interfaces, which can be exploited to induce a very large charge carrier density ($> 10^{14}\text{ cm}^{-2}$) in the channel of an OFET at low applied voltages⁷.

In terms of the geometry pattern of wire transistors, WTFTs integrate the dielectric layer, the semiconductor layer and three electrodes (gate, source and drain) in one wire filament 1-2 (Figure 1a). As a result, the possibility and processability of integration of such transistors into textile fabric is easy to realize by simple physical contacts between different yarns. However, in order to guarantee the width-length ratio of the channel as large as possible, the deposited layer should cover the filament all around. Therefore, the filament should be continually rotated during the evaporation process. Furthermore, in order to assure the electrical performance, the thickness of different layers should be carefully controlled. Sometimes, the mask of deposition is also necessary. Hence, this complicated multiple layers deposition makes WTFTs unsuitable for the large-scale production.

In the case of WECTs, the gate is on one yarn and other parts of transistor are on another yarn. These two separated yarns are glued to each other via an electrolyte solid which can be ion gel⁷⁻⁹, poly ion liquid¹⁰⁻¹¹ or the combination of these two electrolytes¹² (Figure 1b). WECTs need neither multiple deposition nor mask, which simplifies the manufacturing process. In fact, the coating process in solution can be used to realize semiconductive or conductive layers on the yarn surface. Furthermore, because of the insensitivity of the electrolyte thickness between the channel and the gate electrode, the geometry of the transistor does not have a major impact on electrical performance. The need for precise positioning is not necessary any more. In order to make a textile electronic circuit, it is necessary to create first the fabric with the gate filament and the source-drain filament in weft and warp directions. Then, a post processing is necessary to bring the electrolyte to the cross section of these filaments and to realize finally the WECT. This post processing after the integration of the yarns into the fabric makes WECTs unsuitable for the textile application, because the electrolyte liquid may be easily absorbed into the textile fabric by the capillarity force. As a result, an inflexible spot will be left in the textile structure, which may influence its hand feel.

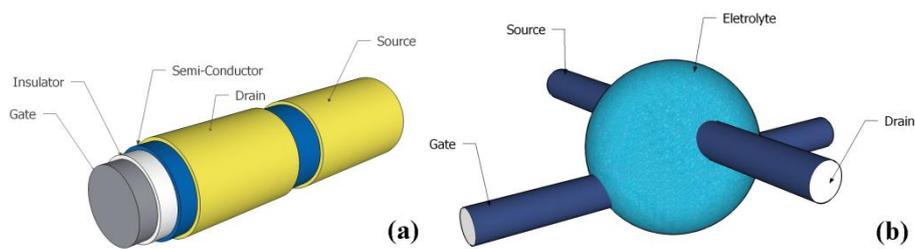


Figure 1. The topologies for WTFTs (a) and WECTs (b)

In this article, a novel geometry pattern of WECTs has been reported. Two parallel filaments are twisted together like a thread. One of them is used for the gate electrode and the other is used for drain and source electrodes. The PEDOT:PSS is used as thin-film electrodes in the WECT. The ON and OFF states of transistor are realized by the redox reaction of the PEDOT film.



where M^+ represents metal ions transported inside the electrolyte polymer, i.e. Ca^{2+} , Na^+ and K^+ . The electron e^- is transported inside the PEDOT:PSS film. The redox potential is in $-0.2 \sim -0.4V$ ¹³, which is convenient to make a low-voltage electrochemical transistor.

The advantage of our novel pattern is that the transistor may be realized before the integration into the textile fabric in order to make a fully textile electronic circuit. The novel pattern WECT was inserted into a cotton fabric and the numerical and analog circuit were realized.

Materials and Measurements

The high-conductivity PEDOT:PSS solution was purchased from H.C. Starck, Germany (CLEVIOS™ F DDP 105). The electrolyte solution consists of 33 wt.% poly(styrenesulfonate) (PSS) (Aldrich), 12 wt.% glycol (Sigma-Aldrich), 8 wt.% D-sorbitol (Aldrich), water and 0.1M $NaClO_4$ (Sigma-Aldrich). The chemical structures of products are shown in **Figure 2**. The electrolyte solution was mixed up in an ultrasonic bath and can be conserved in fridge for several months. The CYCLOTENE™ 3022-35 resin (BCB35) is used as received from the Dow Chemical Company without further purifying.

All electrical measurements were carried out at ambient atmosphere (20-22°C temperature and 37-40% relative on a scope (Agilent humidity). Transistor electrical measurements were realized on the Agilent 4156C Semiconductor Parameter Analyzer. Electrical circuit measurements were carried out 54622A 2-Channel) and a waveform generator (Tabor PM8571). The textural properties of conducting layers surfaces were then investigated by Scanning Electron Microscopy (ZEISS ULTRA 55).

Experimental

The PEDOT:PSS coating was continually carried out by a Coatema® coating machine with a solution vat and a hot air heating system (**Figure 3**). This device can realize a roll-to-roll coating with controllable coating speed and heating temperature ($> 100^\circ C$). One bobbin of Kevlar multifilament with PEDOT:PSS coating was obtained using this process. The running speed of the Kevlar filament was as fast as 0.5 m/min. The Kevlar filament was heated by passing through the one meter large oven under $90^\circ C$. The coated bobbin can be kept under the ambient atmosphere for several months without changing the conductivity.

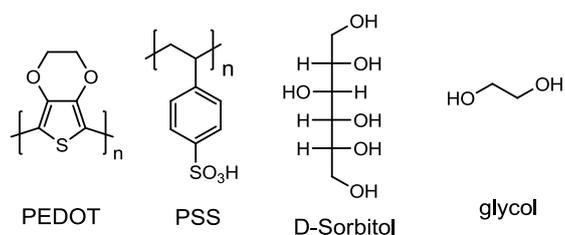


Figure 2. The chemical structures of PEDOT:PSS, glycol and D-sorbitol

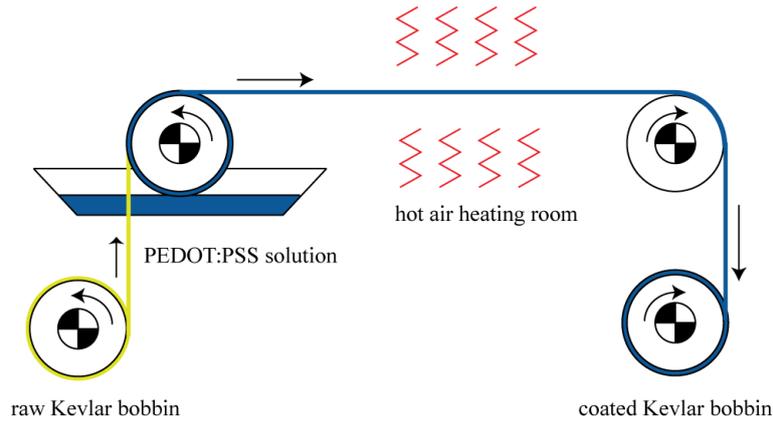


Figure 3.The scheme of the coating system

Two 50 cm coated filaments were cut from the bobbin for gate electrode filament and source/drain electrode filament (**Figure 4a**). A drop of electrolyte solution was dripped in the middle of gate electrode filament. This filament was heated in an oven at 55°C for 10 mins (**Figure 4b**). The length of coated electrolyte polymer was about 6 mm. After taken out of the oven, the gate electrode filament was coated with BCB35 resin by dip-coating (10 cm/min) by an automatic machine and then directly heated in a tubular oven at 250°C for 15 mins in ambient atmosphere (**Figure 4c**). The BCB35 coating was used as an insulator layer to avoid the electrical contact between two parallel multifilaments, when the gate electrode filament and the source/drain electrode filament were twisted together. After the resin layer was dried, the gate filament was snipped in the middle of electrolyte (**Figure 4d**). Finally, the gate electrode filament and the source/drain electrode filament were twisted together and the end of gate electrode filament with pre-coated electrolyte was glued again to the source/drain electrode filament by a drop of electrolyte (about 1 mm long). (**Figure 5**)

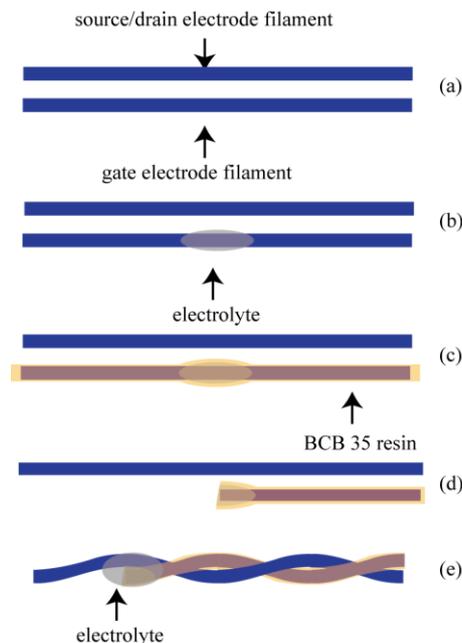


Figure 4. The scheme of WECT construction in form of a thread

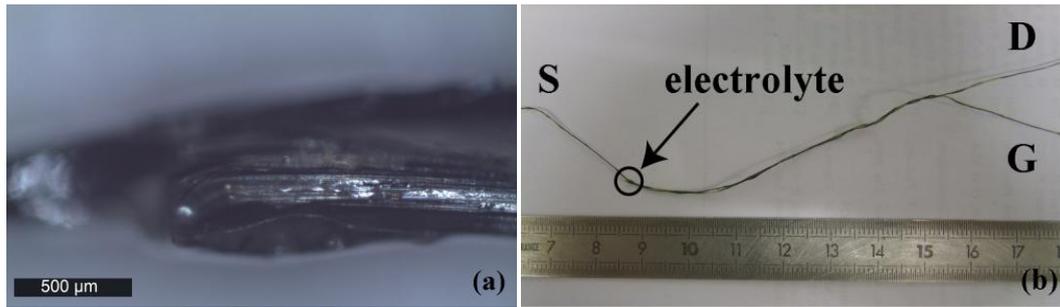


Figure 5. (a) The microscope image of the joint electrolyte. (Magnification X10) (b) The image of twisted wire electrochemical transistor

Results and Discussion

This novel geometry pattern configuration makes the post-processing unnecessary. The thread (WECT) can be inserted into a textile fabric without any difficulty. The conductivity of the PEDOT:PSS coated Kevlar multifilament is simply measured as $3\sim 4 \times 10^{-5}$ S/cm by two-point method for a predefined fixed length. **Figure 6a** shows the cross section SEM image of the Kevlar multifilament coated with PEDOT:PSS. This material was coated around the multifilament and penetrated interstices among filaments as well (the dark parts are conductive material). The thickness of the PEDOT:PSS layer is about $3\sim 5$ μm observed by SEM. From **Figure 6b**, a smooth conductive layer is clearly observed. The conductive material may also be observed in interstices among monofilaments making a continuous conductive network.

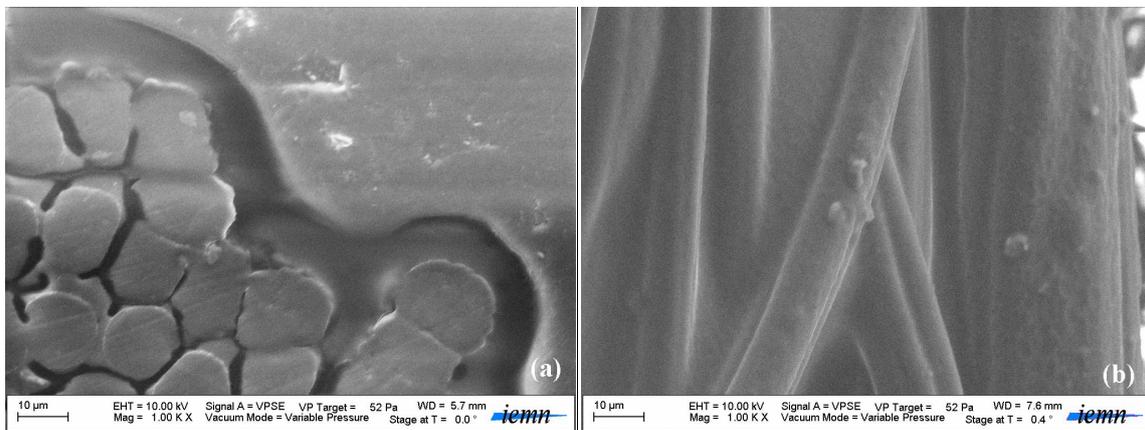


Figure 6 a) The cross section SEM image of the Kevlar multifilament coated with PEDOT:PSS; b) the surface SEM image of the Kevlar multifilament coated with PEDOT:PSS

Figure 7 shows the output characteristics of I_{ds} vs. V_{ds} of the twisted wire electrochemical transistor at sweep rate of 3 mV/s. For different V_g , with the decrease of the V_{ds} , the current in the channel, I_{ds} , was saturated when V_{ds} arrived to the value corresponding to the beginning of the “pinch off” phenomenon. Even if the $V_g=0\text{V}$, the source/drain electrode filament does not behave as a pure impedance but has saturation region. This phenomenon can be explained by the existence of the electrolyte. When V_{ds} arrives to a negative value, cations of the electrolyte diffuse to the negatively biased side of the channel. As a result, the reduction of

the PEDOT occurs at the drain side. Notice that above the pinch-off, I_{ds} does not saturate completely and increases linearly with V_{ds} . This part of current comes both from the existence of the difficultly reduced PEDOT:PSS interstices among monofilaments, which can be considered as the pure resistor, and from the leakage of the gate electrolyte. Another explanation for this incomplete saturation can be stand from the imperfect alignment of the electrolyte and the gate electrode ¹⁴.

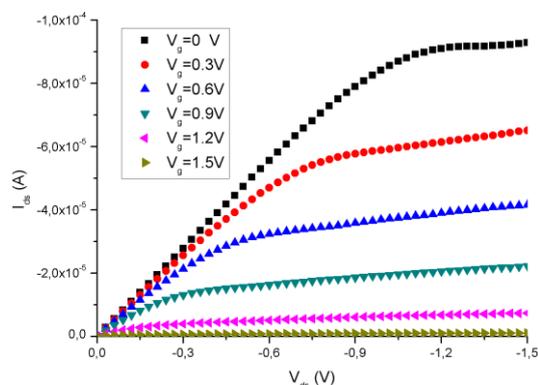


Figure 7 Typical I_{ds} vs. V_{ds} characteristics at various gate voltages for the sweep rate of 3 mV/s

The **Figure 8** shows the I_{ds} - V_g transfer curve and I_g - V_g curve. The I_g - V_g data reflect an apparent “three-step injection” process during the forward sweep. First, a positive peak is observed around $V_g=0.2V$, corresponding to the first I_{ds} decrease. Second, the following two important peaks are observed around $V_g=0.9V$ and $V_g=1.3V$, corresponding to the significant decrease of I_{ds} . A possible explanation for this behavior is that sodium cations easily diffuse to the channel surface but difficultly penetrate into PEDOT:PSS interstices among coated filaments, which makes two following peaks.

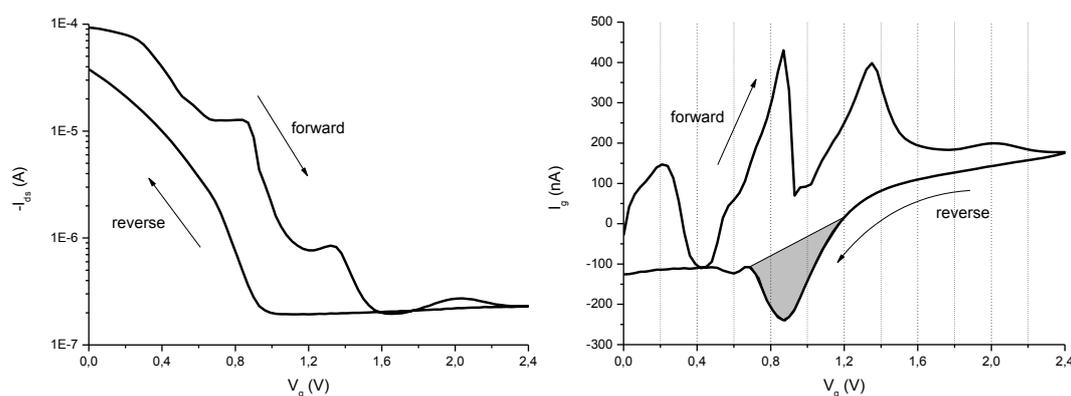


Figure 8 I_{ds} - V_g and I_g - V_g characteristics measured simultaneously for WECT. The drain voltage was -1.5V. The gate voltage was swept at a rate of 3m/V

By integrating the displacement current versus time data, we can calculate the total injected 2D charge carrier density (Q'), like the analysis of a cyclic voltammogram ¹⁵. The shaded area under the reverse sweeps of the I_g - V_g curve corresponds to sodium cation density of $\sim 3 \times 10^{15}$ charges/cm² ($\sim 474 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). Because the parallel pattern of WECT, the surface of electrolyte/gate is three or more times larger than those of electrolyte/channel. This structure

gives an I_{on}/I_{off} as large as 10^3 . The ratio of these two surfaces decides the ratio of I_{on}/I_{off} ¹⁶. This value can be easily modified by the fabrication process of the WECT.

The circuit of logical inverter realized with the twisted WECT in a textile structure (cotton fabric) is shown in **Figure 9**. The values of resistors were $R1=R2+R3$ and $R3=2\times R2$. The value of $R2$ can be estimated as twenty times of the resistance of WECT in a conductive state. The period of pulse was 400s and the duty cycle was 50%. When the gate receives an input voltage of 0 or 1V, the transistor will turn ON or OFF. **Figure 9** also shows the input–output characteristics when the input signal is changing gradually between 0 and 1V. The switch time ON-to-OFF was about 15~16s and the switch time OFF-to-ON was about 17~18s. The same characteristics were obtained when the period of pulse was decreased to 100s. a short temporary increase of the V_{out} before the decrease when the V_{in} switch from 0V to 1V can be explained by the hydrolysis of electrolyte¹⁷.

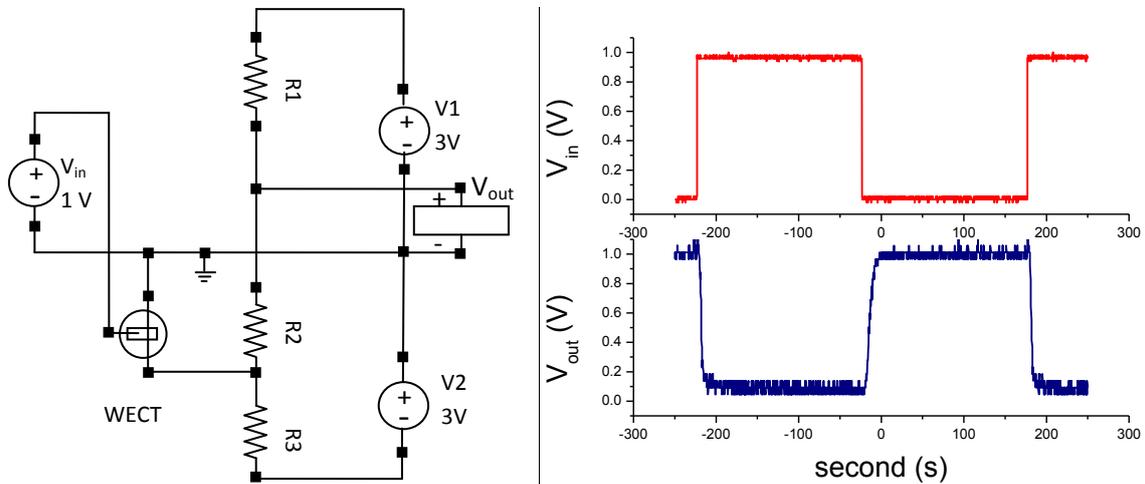


Figure 9 (Left) the circuit of logic inverter including a depletion mode transistor and (right) its associated input–output characteristics

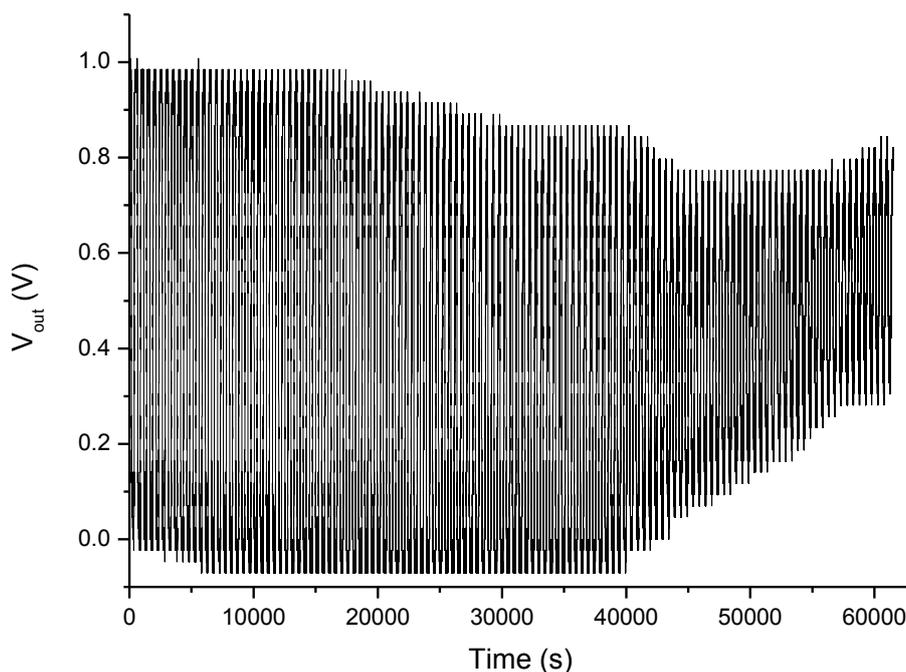


Figure 10 the characteristics of output for pulses of 500s period time and 50% duty cycle

Figure 10 shows the aging of inverter with an input pulse of 500s period time. The aging occurred at about 40000s. At this moment, the electrolyte was switched for at least 80 times. The OFF voltage increased because of the electrolyte aging. Meanwhile, a slight drop in the ON voltage (15%) has been observed. This change can be tentatively addressed to the residue of cations in the bulk of PEDOT:PSS and the photo-degradation of the PEDOT:PSS conductive polymer¹⁸.

Logical gates with more than one input are straightforward extensions of the inverter. **Figure 11** shows the output behavior of different input signals of a NOR-gate circuit. This NOR-gate circuit was simply created by connecting two WECTs in series.

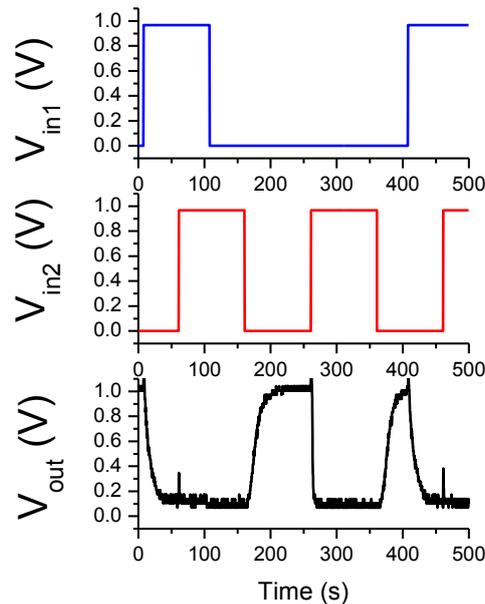


Figure 11 The output characteristics of NOR-gated including two depletion mode transistors

Besides the digital circuit, WECTs can also be used to realize analog circuits such as an amplifying one. These circuits open up the possibility to implement sensor amplifiers, comparators, frequency-selective filters, oscillators, timers, feedback-control systems, etc¹⁹ directly into textile structures. **Figure 12** displays the basic one-transistor amplifier. The load resistor gives the amplification. With a resistor of 200k Ω , the estimated amplification is about 7.5 times for small input signals (**Figure 12**), provided that the input DC-level is set in order to correctly biased.

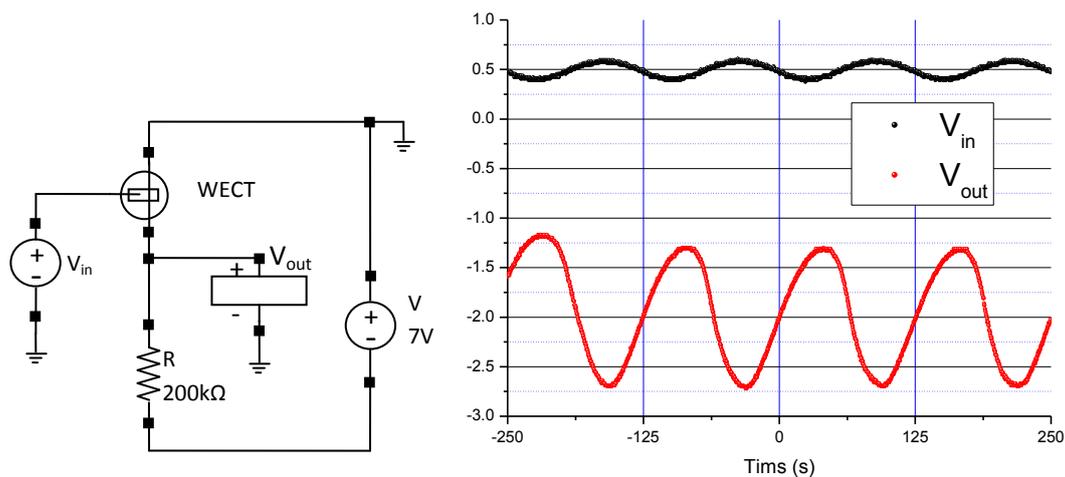


Figure 12 the circuit of one-transistor amplifier with the associated amplification characteristics

Conclusion

In this work, a novel geometry pattern of twisted wire electrochemical transistor has been reported. Two Kevlar multifilaments were coated with PEDOT:PSS as electrodes. One of them was coated with the electrolyte in the middle of filament. After being coated with the resin and cut off, this filament was glued with the other one by the electrolyte, and then twisted together. A post-processing is not necessary for this geometry pattern for textile applications. The transistor filament can be as long as tens of centimeters. The output and transfer measurements have shown the same characteristics as the traditional wire electrochemical transistor. The On/Off ratio reached up to 10^3 . If the UV-sensitive BCB resin is used as an insulating layer, the cut-off process will not be necessary. By this approach, the large-scale production could be realized.

An one-transistor inverter circuit and a NOR-gate circuit have been realized by using the new pattern WECTs. An analog amplifier has been fabricated as well. The amplification reached up to 7.5. The new twisted WECT opens a promising perspective of designing electronic circuits directly into textile structures. By changing the electrolyte, it would be possible to create textile sensors as well. In combination with other conductive yarns, the complex smart textile circuit will be realized in near future.

Acknowledgements

We thank Ms. GLAWE Andrea for assistance with the Kevlar multifilament coat. This work was supported in part by the Society COATEMA Coating Machinery GmbH.

REFERENCES

1. J. B. Lee and V. Subramanian, *Electron Devices, IEEE Transactions on*, **52**, 269 (2005).
2. M. Maccioni, E. Orgiu, P. Cosseddu, S. Locci and A. Bonfiglio, *Applied Physics Letters*, **89**, 143515 (2006).
3. S. Locci, M. Maccioni, E. Orgiu and A. Bonfiglio, *Electron Devices, IEEE Transactions on*, **54**, 2362 (2007).
4. D. De Rossi, *Nature Materials*, **6**, 328 (2007).
5. M. Hamed, R. Forchheimer and O. Inganäs, *Nat Mater*, **6**, 357 (2007).
6. M. J. Panzer and C. D. Frisbie, *Journal of the American Chemical Society*, **129**, 6599 (2007).
7. M. J. Panzer and C. D. Frisbie, *Advanced Materials*, **20**, 3177 (2008).
8. M. J. Panzer and C. D. Frisbie, *Journal of the American Chemical Society*, **127**, 6960 (2005).
9. J. Lee, M. J. Panzer, Y. He, T. P. Lodge and C. D. Frisbie, *Journal of the American Chemical Society*, **129**, 4532 (2007).
10. R. Marcilla, J. A. Blazquez, J. Rodriguez, J. A. Pomposo and D. Mecerreyes, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **42**, 208 (2004).
11. R. Marcilla, J. A. Blazquez, R. Fernandez, H. Grande, J. A. Pomposo and D. Mecerreyes, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **206**, 299 (2005).
12. R. Marcilla, F. Alcaide, H. Sardon, J. A. Pomposo, C. Pozo-Gonzalo and D. Mecerreyes, *Electrochemistry Communications*, **8**, 482 (2006).
13. X. Y. Cui and D. C. Martin, *Sensors and Actuators B-Chemical*, **89**, 92 (2003).
14. L. Herlogsson, X. Crispin, N. D. Robinson, M. Sandberg, O.-J. Hagel, G. Gustafsson and M. Berggren, *Advanced Materials*, **19**, 97 (2007).
15. M. J. Panzer and C. D. Frisbie, *Advanced Functional Materials*, **16**, 1051 (2006).
16. S. Badhwar and K. S. Narayan, *Journal of Sensors*, **2008**, 702161.
17. E. Said, O. Larsson, M. Berggren and X. Crispin, *Advanced Functional Materials*, **18**, 3529 (2008).
18. D. Nilsson, T. Kugler, P. O. Svensson and M. Berggren, *Sensors and Actuators B-Chemical*, **86**, 193 (2002).
19. M. Berggren, R. Forchheimer, J. Bobacka, P. O. Svensson, D. Nilsson, O. Larsson and A. Ivaska, in *Organic Semiconductors in Sensor Applications*, p. 263, Springer Berlin Heidelberg (2008).

Résumé

L'objectif principal de notre étude a consisté en la conception et réalisation de fibres et fils conducteurs de nouvelle génération et de transistors fibreux à effet de champ et électrochimiques.

Le fil conducteur a été réalisé par la voie « sol-gel » en enduisant les filaments textiles par l'Indium d'oxyde dopé à étain suivie d'un processus de recuit nécessaire pour densifier et cristalliser les grains d'oxydes. Une nouvelle méthode a été développée pour effectuer le recuit à faible température pendant 24h. La résistivité moyenne obtenue est de $1,45 \Omega \cdot \text{cm}$ après cinq trempages d'enduction et après recuit dans les conditions décrites précédemment.

Les transistors fibreux ont été élaborés par transposition de la mise en œuvre des OFETs classiques en utilisant l'oligomère ainsi que le polymère. La mobilité moyenne de charges des transistors fibreux en pentacène varie entre 4×10^{-4} et $6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Pour les transistors fibreux à base de polymère, le procédé de « trempage-tirage » par voie liquide est employé pour leur élaboration. Le P3HT RR est choisi comme matériau semi-conducteur. La mobilité moyenne de charges de ces transistors fibreux est d'environ $2,0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.

Nous avons également réalisé les transistors fibreux électrochimiques. Les fils textiles sont enduits par la solution PEDOT:PSS afin de réaliser les fils conducteurs. Des transistors fibreux électrochimiques sont réalisés sous deux formes différentes : « croisée » et « ligne parallèle ». Les transistors fibreux électrochimiques de l'une ou l'autre forme présentent des caractéristiques correctes avec comme avantage une faible tension de fonctionnement, ce qui est compatible avec l'utilisation textile. Des circuits électroniques textiles ont également été développés en utilisant les transistors fibreux électrochimiques : circuits numériques (inverseur et « NOR ») intégrés dans un tissu. Un amplificateur a également été réalisé.

Mots clés : fibre conducteur, transistor fibreux organique, textile intelligent, semi-conducteur organique

Abstract

The main objective of our study consisted of designing and realization of novel generation conductive fibers and fibrous field-effect and electrochemical transistors.

The conductive yarn has been realized by "sol-gel" method by coating the textile filament with Indium Tin Oxide followed by an annealing process in order to densify and crystallize oxide crystals. A new method has been developed to anneal at low temperature for 24 h. The average resistivity obtained is $1.45 \Omega \cdot \text{cm}$ after five dips coating and annealing under the conditions described above.

The fibrous transistors have been developed by transposition of the fabrication of conventional OFETs by using the oligomer and polymer. The average mobility of charges in pentacène varies between 4×10^{-4} and $6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. The solution process of "dip-coating" has been used in order to develop fibrous transistor in polymer by using P3HT RR as the semiconductor material. The average mobility of these transistors is about $2.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.

We also realized the fibrous electrochemical transistor. The textile yarns are coated with a solution PEDOT:PSS to achieve the conductivity. Fibrous electrochemical transistors are made in two different forms: "cross" and "parallel line". They all correctly present the characteristics with the advantage of a low operating voltage, which is compatible with textile use. Electronic circuits textiles also been developed by using these fibrous electrochemical transistors: digital circuits (inverter and "NOR") embroidered into a fabric. An amplifier has also been realized.

Key words: conductive fiber, organic fibrous transistor, smart textile, organic semiconductor