
THÈSE

présentée par

Marc TERNISIEN

pour obtenir le grade de docteur de
l'Université de Lille I

Spécialité : Micro et Nanotechnologies

Contribution à l'étude des transistors à effet de champ organiques : Effet de la fonctionnalisation du diélectrique de grille par des Monocouches Auto Assemblées

soutenue le 05/12/2008 devant le jury composé de

Mr Gilles Dambrine	Président
Mr Jacques Tardy	Rapporteur
Mr Roberto Lazzaroni	Rapporteur
Mr Jean-Pierre Simonato	Examineur
Mme Christine Videtot-Ackermann	Examineur
Mr Dominique Vuillaume	Directeur de Thèse
Mr Kamal Lmimouni	Co-Directeur de Thèse

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein de l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie dirigé par Mr Alain Cappy.

Je tiens à remercier Mr Gilles Dambrine d'avoir accepté de présider le jury de ma thèse et Messieurs Jacques Tardy et Roberto Lazzaroni qui ont bien voulu être les rapporteurs de ce travail. Je remercie également Mme Christine Videlot-Ackermann et Mr Jean-Pierre Simonato d'avoir accepté de remplir le rôle d'examineurs.

Je tiens à remercier particulièrement Mr Dominique Vuillaume, directeur de cette thèse pour m'avoir encadrer et orienter durant ces trois ans ainsi que pour ses compétences et sa disponibilité. Je remercie bien évidemment Mr Kamal Lmimouni, co-directeur de cette thèse pour son encadrement et ses compétences mais également, sa gentillesse et surtout 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 veux ici remercier toute l'équipe NCM (Nanostructures et Composants Moléculaires) où ce travail a été réalisé, pour la bonne humeur, l'humour et surtout le bon esprit qu'ils m'ont fait connaître pendant ces trois années. Que soit remercier ici Stéphane Lenfant (Dit "Lapin"), pour sa patience de manière générale dont il a fait preuve à mon égard et qui a parfois été mise à dure épreuve ainsi que pour le café tous les jours à 07H30 tapantes, David Guérin (Dit "El Guerino"), pour l'aspect chimie et les autres discussions dans de nombreux domaines tant scientifiques que privés..., Stéphane Pleutin (Dit "Le Vieux"), pour sa disponibilité, pour les discussions théoriques et ses remarques parfois virulentes mais toujours dans la bonne humeur ..., David Troadec (Dit "C Nul"), pour m'avoir permis d'aller le voir entre deux manips au FIB et pour nous avoir fait partager sa bonne humeur, son état d'esprit jovial, sa vision du monde euphorique et son point de vue sur la bourse mondiale....Nicolas clément (Dit "Au Taquet") pour les discussions scientifiques et l'écoute dont il a fait preuve, ainsi que pour sa disponibilité et sa bonne humeur...

Je tiens à remercier également les autres membres des autres équipes du labo qui sont David Brunel (Dit "Meine Liebe") ancien collègue de bureau et camarade de thèse, François Vaurette (Dit "Le gendre idéal") pour ses conseils avisés à propos de la rédaction sous l'éditeur de documents LaTeX, Yannick Coffinier (Dit "Oh Yes") pour les franchises rigolades et les discussions privées sur MSN, Renaud Leturcq (Dit "ZuZu") pour les pauses cafés et les grandes discussions dans la voiture pour aller manger et tous les autres, Sophie Barbet, Jean-François Robillard, Patrick Emery, et ceux que j'oublie peut être avec mes excuses... Une pensée particulière me vient aussi pour le bureau 138 (bureau des thésards) où j'ai passé ces trois années avec Kacem, Nela, Tao et Fabien.

Quand on arrive à la fin d'une étape, et qu'une autre commence, on doit toujours regarder derrière soi et observer le chemin qui a été effectué. Je me permets donc humblement, de retracer un peu de ce chemin d'un point de vue personnel en remerciant toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce parcours et à l'aboutissement de cette thèse.

Je commencerai donc par remercier Mr Levillain ainsi que Mr et Madame Truffly, mes professeurs de mathématiques et de physique chimie au lycée, qui, à une période de ma vie un peu trouble, ont toujours eu confiance en moi et m'ont donné le goût de la science. Je les remercie vivement pour ce qu'ils ont fait pour moi à cette époque.

Je tiens à remercier Manu, Bassiste du groupe "MaMaJi" avec qui je joue depuis maintenant quelques années. Il m'a permis de m'évader du travail toutes les semaines pendant deux ans et continue à le faire. Je le remercie de m'avoir épauler à une période difficile et de l'avoir fait par la musique avec disponibilité et gentillesse. Même si il n'a pas effectué ce travail, il a néanmoins fortement contribué à sa réalisation. Je remercie également Mathieu, Batteur des "Four Dogs" pour sa bonne humeur, ses compétences musicales et les nombreuses répétés dans son garage qui j'espère continueront. Lui aussi a contribué à sa manière à ce travail. J'en profite pour remercier les guitares Fender, Gibson et Airline pour avoir fabriquer des objets aussi extraordinaires qui permettent de s'extraire du quotidien...

Je voudrai spécialement remercier Stéphane Cazin (Dit "Euch Caz") pour la disponibilité dont il a fait preuve envers moi à une certaine période et qui a su me remettre dans le droit chemin à un moment périlleux.

Je le remercie pour les repas, les coups à boire et de m'avoir pousser à continuer à une époque où je doutais. Ce travail lui est dédié.

Je remercie également mes amis de toujours, Arnaud et Karine, Julien et Béné puis Julien (Dit "Jules"). Ils m'ont toujours accompagné malgré la distance, le travail respectif de chacun. Je leur dédie ce travail.

Que soient ici remercier les personnes qui m'ont aider également à leur manière pendant un certain nombre d'années et que j'apprécie encore énormément même si la situation n'est plus la même....Je remercie donc Ludovic, Laetitia et leurs enfants; Pascal, Isa et leurs enfants; Anthony, Gaelle et leurs enfants; Laurent, Corinne et Louis; Thierry, Christelle et leurs enfants. Toutes ces personnes m'ont accueilli à bras ouverts avec gentillesse, amitié et ont contribué à leur façon à l'aboutissement de ce travail.

Je voudrai aussi particulièrement remercier, Marie Thérèse et Joël, Jean et Dany ainsi que Philippe et Elizabeth (et leurs enfants). Je les remercie chaleureusement pour tout ce qu'ils m'ont apporté et je ne l'oublierai pas....

A l'heure où j'écris ces remerciements me vient une pensée forte pour Bernard et Martine. Ils m'ont beaucoup épaulé pour que j'en arrive là et je leur reste infiniment reconnaissant de tout ce qu'ils ont fait pour moi pendant toutes ces années où tout n'a pas toujours été facile. Je tiens à remercier également Yann, pour toutes les discussions que nous avons eu, je lui reste redevable de tout ce qu'il a fait pour moi et il reste un de mes meilleurs amis, même si l'ordre des choses fait qu'on ne se voit plus que très rarement...

Je dis également un grand merci à toute la famille Lannoy, Marie, Clotaire, Laurent, Vincent et Eric qui pas une fois ne m'ont laissé de côté dans les coups durs de ce long chemin. Je tiens également à remercier Maurice et Christiane Coquart pour avoir eu la gentillesse de me lire et de m'apporter leur aide notamment en orthographe.

Enfin très humblement, je voudrai remercier ma mère, sans qui je pense, je n'en serai pas arrivé là. Sa disponibilité dans les bons et les mauvais moments, malgré sa propre situation pas toujours facile, m'a permis d'avancer. Outre l'écoute dont elle a fait preuve durant toutes années, elle a toujours su trouver les mots qui ont fait que j'en suis arrivé à ce moment précis, où j'écris ces remerciements. Ce travail lui est intégralement dédié.

Je remercie également mon frère, pour m'avoir servi de modèle d'une certaine manière. Je pense que si j'en suis là aujourd'hui, il en a une part de responsabilité pour ce qu'il m'a appris de la vie et de sa vision de monde. Je le remercie de m'avoir soutenu dans les moments difficiles et de m'avoir aider à surmonter de nombreuses difficultés...

Je voudrai remercier Véro, qui m'a soutenu pendant la dure période de la rédaction, pour tous les sacrifices qu'elle a effectué et tout ce qu'elle a su m'apporter comme aide et soutien dans tous les domaines. Je la remercie d'avoir été autant présente à mes côtés.

Je remercie mon père qui durant ces années a fait ce qu'il pouvait pour que tout se passe bien pour moi.

Enfin, je dédie ce manuscrit à ma grand-mère, partie beaucoup trop tôt et à qui je pense en écrivant ces quelques lignes...

"La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi. Si la pratique et la théorie sont réunies, rien ne fonctionne et on ne sait pas pourquoi."

Albert Einstein

"En essayant continuellement, on finit par réussir. Donc : Plus ça rate et plus on a de chances que ça marche"

Devise Shadok

"A vaincre sans péril, on triomphe sans gloire"

Pierre Corneille

Table des figures

I.1	Molécule de Poly 3-hexylthiophène (P3HT).	20
I.2	Molécule de F8T2.	20
I.3	Molécule de Pentacène.	20
I.4	Molécule de Sexithiophène.	20
I.5	Origine de la double liaison du carbone et hybridation des orbitales moléculaires en trois orbitales dégénérées sp^2	21
I.6	Représentation des niveaux d'énergie σ et π	23
I.7	Partie d'une chaîne de polythiophène neutre (forme aromatique et structure de bande associée).	23
I.8	Représentation d'un polaron et conséquences sur la bande interdite. . . .	24
I.9	Evolution de la mobilité en fonction de la température pour des transistors à base de sexithiophène polycristallin pour différentes V_g (Mesures expérimentales) [28].	27
I.10	Modélisation de l'évolution de la mobilité en fonction de la température d'après le modèle de VRH [29].	30
I.11	Structure schématique des transistors organiques en configuration Top Contact et Bottom Contact (BC).	32
I.12	Représentation d'un transistor à effet de champ organique (OFET). . . .	34
I.13	Principe de fonctionnement d'un OFET [42].	34
I.14	Schéma d'un OFET au repos [43][44].	35
I.15	Création d'un canal d'accumulation de trous [43][44].	35
I.16	Création d'un canal continu d'accumulation de trous entre source et drain (gauche) et début de la formation de la zone de déplétion (droite) [43][44].	36

I.17	Caractéristique de transfert dans le domaine linéaire d'un OFET à couche active de pentacène ($V_d = -5$ V).	36
I.18	Caractéristiques de transfert dans le domaine saturé d'un OFET à couche active de pentacène ($V_d = -100$ V) [1].	37
I.19	Caractéristiques de sortie d'un OFET à couche active de pentacène [1].	38
I.20	Caractéristiques de transfert d'un OFET à couche active de pentacène [1].	39
I.21	Schéma d'une chaîne de P3HT avec ses conformations (a) perpendiculaire au substrat (Terminaison NH_2) et (b) parallèle au substrat (Terminaison CH_3).	43
I.22	Images AFM d'un dépôt de P3HT sur terminaison NH_2 (a) Topographie et (a') Phase. Terminaison CH_3 (b) Topographie et (b') Phase.	44
I.23	Images de films de pentacène déposé sous vide sur SiO_2 (colonne de gauche) et sur OTS (colonne de droite). Les différents paramètres comme la vitesse de dépôt, la température de substrat et la pression sont indiquées pour chaque échantillons.	45
I.24	Courbes de transfert d'OFETs à couche active de pentacène évaporés sur différentes SAMs (a) et courbes de racine du courant de drain en fonction de la tension de grille (b)	46
I.25	Observation d'un comportement de transistor de type n avec différentes SAMs.	47
I.26	Structure chimique du Pho-OTS (a) . Pentacène (b) . Section d'un OFET à couche active de pentacène avec une SAM comme diélectrique de grille (c)	48
I.27	Molécule d'acide octadecylphosphonique (a) . Molécule d'OTS (b) . Electrodes d'or sur aluminium (c) . Mesure de densité de courant (d)	49
I.28	Shéma de l'inverseur (a) . Photographie de l'inverseur (b) . Caractéristiques de sortie du circuit (c)	50
I.29	Schéma des OFETs avec différentes SAMs.	50
I.30	Structure 3D du transistor réalisé sur substrat souple et photographie.	51

I.31	Images AFM d'un film de pentacène (350 Å) déposé sur un oxyde non rugueux (A), un oxyde rugueux (B), un oxyde rugueux avec polystyrène (C). Spectres XRD correspondant aux films (D).	52
I.32	Valeurs de mobilité en fonction de différentes valeurs de rugosité de surface.	53
I.33	Images des grains de pentacène évaporés sur SiO_2 avec différentes valeurs de rugosités de surface (a) 1.7 Å (b) 7.6 Å et (c) 54 Å et (d) 70 Å.	54
II.1	Représentation schématique d'une monocouche auto-assemblée et de ses constituants.	58
II.2	Représentation des molécules utilisées lors de la fonctionnalisation en 3 étapes.	59
II.3	Représentation des molécules utilisées lors du greffage en 1 étape.	59
II.4	Présentation schématique de la silanisation. La synthèse des monocouches d'alkylsilanes se décompose en deux parties principales : le nettoyage du substrat (étapes 1 à 5) puis le dépôt (étape 6).	60
II.5	Les quatre étapes de la silanisation selon le modèle proposé par Brzoska et al.[87], a) la physisorption, b) l'hydrolyse, c) la réticulation et d) le greffage covalent.	62
II.6	Protocole de synthèse des monocouches σ - π	63
II.7	Alcool benzylique.	64
II.8	Pyrène méthanol.	64
II.9	Chaîne alkyle de 11 carbones terminée par un groupement Phenyl.	65
II.10	Chaîne alkyle de 11 carbones terminée par un groupement Pyrène.	65
II.11	Tensions interfaciales provenant d'une goutte de liquide déposée sur une surface.	66
II.12	Dispositif expérimental (schéma et photographie) du dispositif permettant d'obtenir l'angle de contact.	67
II.13	Schéma du principe de l'ellipsomètre.	69
II.14	Schéma de principe d'un microscope à force atomique.	71
II.15	Représentation des différentes forces rencontrées par la sonde lorsqu'elle s'approche de la surface.	73
II.16	Courbe d'interaction pointe-surface : modes de l'AFM.	74

II.17	Photographie du Dimension 3100 (a) . Vue du scanner (b)	75
II.18	Rugosité d'une surface d'un oxyde fonctionnalisé par une SAM pentafluorophenyl.	76
II.19	Rugosité d'une surface d'un oxyde fonctionnalisé par une SAM phenylbutyl.	76
II.20	Rugosité d'une surface d'un oxyde mal fonctionnalisé par une SAM pentafluorophenyl.	76
II.21	Rugosité d'une surface d'un oxyde mal fonctionnalisé par une SAM phenylbutyl.	76
III.1	Schéma de principe d'un bâti de métallisation par évaporation sous vide.	80
III.2	Photographie du bâti de métallisation par évaporation.	81
III.3	Schéma du masque réalisé pour nos OFETs.	81
III.4	Structure d'un transistor en configuration Bottom Contact.	82
III.5	Protocole de lithographie optique.	82
III.6	Image d'électrodes linéaires après Lift-Off (L_g de 1, 2 et 5 μm).	83
III.7	Image d'électrodes interdigitées après Lift-Off (L_g de 2 et 5 μm).	83
III.8	Structure d'un transistor en configuration Top Contact.	84
III.9	Image MEB et schéma d'un masque mécanique.	85
III.10	Principe d'évaporation du pentacène.	86
III.11	Photographie intérieure du bâti d'évaporation organique.	86
III.12	Vue d'ensemble du banc de mesures électriques (a)	87
III.13	Vue de la station sous pointes (b)	87
IV.1	OFET en configuration Top Contact avec fonctionnalisation du diélectrique de grille.	91
IV.2	Caractéristiques de sortie avec diélectrique fonctionnalisé pyrène ($T_{Substrat} = 25^\circ C$).	92
IV.3	Caractéristiques de transfert avec diélectrique fonctionnalisé pyrène ($T_{Substrat} = 25^\circ C$).	93
IV.4	Caractéristiques transistor avec un diélectrique non fonctionnalisé ($T_{Substrat} = 25^\circ C$).	93

IV.5	Caractéristiques de transfert avec un diélectrique non fonctionnalisé ($T_{Substrat} = 25^{\circ}\text{C}$).	94
IV.6	Statistique sur les valeurs de mobilité avec le diélectrique fonctionnalisé par un groupement pyrène. Comparaison avec un oxyde nu.	95
IV.7	Statistique les valeurs de tension seuil V_T avec le diélectrique fonctionnalisé par un groupement pyrène. Comparaison avec l'oxyde nu.	95
IV.8	Image AFM de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ de pentacène évaporé sur une fonctionnalisation pyrène.	96
IV.9	Image AFM de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ de pentacène évaporé sur un oxyde non fonctionnalisé.	96
IV.10	Caractéristiques de transfert de deux transistors avec oxyde de grille fonctionnalisé pyrène (noir) et oxyde non fonctionnalisé (rouge).	97
IV.11	Caractéristiques de sortie avec diélectrique fonctionnalisé phenyl ($T_{Substrat} = 25^{\circ}\text{C}$).	98
IV.12	Caractéristiques de transfert avec diélectrique fonctionnalisé phenyl ($T_{Substrat} = 25^{\circ}\text{C}$).	99
IV.13	Statistique sur les valeurs de mobilité avec le diélectrique fonctionnalisé par un groupement phenyl. Comparaison avec un oxyde nu.	100
IV.14	Statistique sur les valeurs de tension seuil V_T avec le diélectrique fonctionnalisé par un groupement phenyl. Comparaison avec un oxyde nu.	100
IV.15	Image AFM de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ de pentacène évaporé sur une fonctionnalisation benzène.	101
IV.16	Image AFM de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ de pentacène évaporé sur un oxyde non fonctionnalisé.	101
IV.17	Caractéristiques de transfert de deux transistors avec oxyde de grille fonctionnalisé phenyl (noir) et oxyde non fonctionnalisé (rouge).	102
IV.18	Variation de S en fonction des fonctionnalisations en configuration TC.	104
IV.19	Comparaison des caractéristiques de transfert pour les deux SAMs.	105
IV.20	Images AFM $3\ \mu\text{m}$ par $3\ \mu\text{m}$ d'un film de pentacène évaporé sur différentes SAMs.	106

IV.21	Image AFM en topographie 1 μm par 1 μm sur fonctionnalisation pentafluorophenyl.	107
IV.22	Image AFM en phase 1 μm par 1 μm sur fonctionnalisation pentafluorophenyl.	107
IV.23	Caractéristiques de sortie d'un OFET avec fonctionnalisation Pentafluorophenyl.	108
IV.24	Caractéristiques de sortie d'un OFET avec fonctionnalisation Phenylbutyl.	108
IV.25	Caractéristiques de sortie d'un OFET avec fonctionnalisation OTS.	108
IV.26	Caractéristiques de sortie d'un OFET avec oxyde nu.	108
IV.27	Caractéristiques de transfert d'un OFET avec fonctionnalisation Pentafluorophenyl.	109
IV.28	Caractéristiques de transfert d'un OFET avec fonctionnalisation Phenyl.	109
IV.29	Caractéristiques de transfert d'un OFET avec fonctionnalisation OTS.	109
IV.30	Caractéristiques de transfert d'un OFET avec oxyde non fonctionnalisé.	109
IV.31	Distribution des charges dans un cycle phenyl a) et dans un cycle phenyl ou les atomes d'hydrogène sont substitués par des atomes de fluor b)	110
IV.32	Schéma des diagrammes d'énergie sans SAMs (a) et avec SAMs présentant un dipôle (b).	111
IV.33	Statistique sur les valeurs de mobilité avec le diélectrique fonctionnalisé par les trois groupements. Comparaison avec un oxyde nu.	111
IV.34	Statistique sur les valeurs de tension seuil avec le diélectrique fonctionnalisé par les trois groupements. Comparaison avec un oxyde nu.	112
IV.35	Variation du ΔV_T en fonction de la valeur du dipôle.	112
IV.36	Variation de S en fonction des différentes modifications de surface de diélectrique de grille.	113
IV.37	Variation de la mobilité en fonction de la largeur de canal L_g	114
IV.38	Fonctionnalisation pentafluorophenyl. (Dépôt à $T_{Substrat} = 45^\circ C$)	115
IV.39	Fonctionnalisation pentafluorophenyl. (Dépôt à $T_{Substrat} = 60^\circ C$)	115
IV.40	Fonctionnalisation OTS. (Dépôt à $T_{Substrat} = 45^\circ C$)	115
IV.41	Fonctionnalisation OTS. (Dépôt à $T_{Substrat} = 60^\circ C$)	115
IV.42	Fonctionnalisation phenylbutyl. (Dépôt à $T_{Substrat} = 45^\circ C$)	116
IV.43	Fonctionnalisation phenylbutyl. (Dépôt à $T_{Substrat} = 60^\circ C$)	116

IV.44	Oxyde non fonctionnalisé. (Dépôt à $T_{Substrat} = 45^{\circ}\text{C}$)	116
IV.45	Oxyde non fonctionnalisé. (Dépôt à $T_{Substrat} = 60^{\circ}\text{C}$)	116
IV.46	Image 3D d'un film de pentacène sur un oxyde fonctionnalisé par une SAM pentafluorophenyl. (Dépôt à $T_{Substrat} = 60^{\circ}\text{C}$).	117
IV.47	Caractéristiques de sortie d'un OFET avec fonctionnalisation Pentafluo ($T_{Substrat} = 45^{\circ}\text{C}$).	118
IV.48	Caractéristiques de sortie d'un OFET avec fonctionnalisation Phenyl ($T_{Substrat} = 45^{\circ}\text{C}$).	118
IV.49	Caractéristiques de sortie d'un OFET avec fonctionnalisation OTS ($T_{Substrat} = 45^{\circ}\text{C}$).	118
IV.50	Caractéristiques de sortie d'un OFET avec oxyde nu ($T_{Substrat} = 45^{\circ}\text{C}$).	118
IV.51	Caractéristiques de transfert d'un OFET avec fonctionnalisation Pentafluo ($T_{Substrat} = 45^{\circ}\text{C}$).	119
IV.52	Caractéristiques de transfert d'un OFET avec fonctionnalisation Phenyl ($T_{Substrat} = 45^{\circ}\text{C}$).	119
IV.53	Caractéristiques de transfert d'un OFET avec fonctionnalisation OTS ($T_{Substrat} = 45^{\circ}\text{C}$).	119
IV.54	Caractéristiques de transfert d'un OFET avec oxyde nu ($T_{Substrat} = 45^{\circ}\text{C}$).	119
IV.55	Statistique sur les valeurs de mobilité avec le diélectrique fonctionnalisé par les trois groupements. Comparaison avec un oxyde nu ($T_{substrat} = 45^{\circ}\text{C}$).	120
IV.56	Variation de la tension seuil V_T ($T_{substrat} = 45^{\circ}\text{C}$).	121
IV.57	Variation de S en fonction des différentes modifications de surface de diélectrique de grille. (Dépôt à $T_{Substrat} = 45^{\circ}\text{C}$)	121
IV.58	Caractéristiques de sortie d'un OFET avec fonctionnalisation Pentafluo ($T_{Substrat} = 60^{\circ}\text{C}$).	122
IV.59	Caractéristiques de sortie d'un OFET avec fonctionnalisation Phenyl ($T_{Substrat} = 60^{\circ}\text{C}$).	122
IV.60	Caractéristiques de sortie d'un OFET avec fonctionnalisation OTS ($T_{Substrat} = 60^{\circ}\text{C}$).	122
IV.61	Caractéristiques de sortie d'un OFET avec oxyde nu ($T_{Substrat} = 60^{\circ}\text{C}$).	122

IV.62	Statistique sur les valeurs de mobilité avec le diélectrique fonctionnalisé par les trois groupements. Comparaison avec un oxyde nu ($T_{substrat} = 60^{\circ}\text{C}$).	123
IV.63	Variation de la tension seuil en fonction de la densité surfacique de charges.	125
IV.64	Variation de la mobilité en fonction du dipôle des SAMs.	126
A.1	Description expérimentale de la méthode de la tension de grille pulsée. . .	134
A.2	Mesure statique du composant A.	135
A.3	Variation du courant I_d selon des états "On" et "Off".	136
A.4	Dispositif expérimental de la caractérisation en régime statique.	136
A.5	Mesures du courant I_d en balayage aller et retour.	137
A.6	Caractéristiques de transfert en balayage aller et retour.	137
A.7	Description expérimentale de la méthode dynamique.	138
A.8	Caractéristiques de transfert du composant A obtenues avec la méthode dynamique.	139
A.9	Décalages en tension seuil et variation relative de la mobilité pour différents cycles. (Composant A).	139
A.10	Caractéristiques de transfert du composant B obtenues avec la méthode dynamique.	139
A.11	Décalages en tension seuil et variation relative de la mobilité pour différents cycles. (Composant B).	139
A.12	Représentation de la tension seuil et de la mobilité en fonction du temps de la période et de la durée des pulses.	140

Table des matières

Introduction	17
I Généralités sur les transistors organiques	19
I.1 Les semi-conducteurs organiques	19
I.1.1 Caractère semi-conducteur des matériaux organiques	20
I.1.2 La structure des semi-conducteurs organiques	22
I.2 Notion de porteurs de charges	23
I.2.1 Nature de ces porteurs	23
I.2.2 Origine de ces porteurs	24
I.3 Modèles de transport de charges dans les semi-conducteurs organiques . . .	25
I.3.1 Le transport par bande	25
I.3.2 Le transport par Hopping	26
I.3.3 Le modèle par piégeage et dépiégeage multiple (MTR)	30
I.4 Les différentes géométries des transistors organiques	32
I.5 Principe et mode de fonctionnement d'un OFET	33
I.5.1 Le régime linéaire	36
I.5.2 Le régime de saturation	37
I.6 Caractéristiques électriques d'un OFET	38
I.6.1 Courbes de sortie	38
I.6.2 Courbes de transfert	39
I.7 Les paramètres issus de la caractérisation électrique	39
I.7.1 La mobilité	39
I.7.2 La tension seuil	40
I.7.3 Le rapport On/Off	40

I.7.4	La pente sous le seuil S	41
I.8	Etat de l'Art sur l'étude des fonctionnalisations du diélectrique de grille . .	41
I.8.1	Contrôle de l'interface par l'utilisation de monocouches auto-assemblées (SAM)	42
I.8.1.1	Utilisation des SAMs avec les polymères comme matériau semi-conducteur	42
I.8.1.2	Utilisation des SAMs avec le pentacène	44
I.8.2	Effet de l'état physique de l'interface sur le fonctionnement des OFETs	51
I.8.2.1	Etude de la rugosité de surface des polymères utilisés comme fonctionnalisation du diélectrique de grille	51
I.8.2.2	Etude de la rugosité de surface sur la taille des grains de pentacène	53
I.9	Conclusion du chapitre	55

II	Fonctionnalisation du diélectrique de grille par des Monocouches Auto-Assemblées	57
II.1	Fonctionnalisation du diélectrique de grille par des SAMs	57
II.1.1	Les molécules utilisées	58
II.1.2	Principes et techniques expérimentales de la silanisation	60
II.1.3	Protocole de greffage de la chaîne alkyle σ	63
II.1.4	Modification de la terminaison de la SAM	63
II.2	Outils d'analyse des monocouches obtenues	65
II.2.1	Les énergies libres de surface	66
II.2.1.1	Rappels sur l'énergie libre de surface	66
II.2.1.2	Mesure de l'angle de contact des surfaces fonctionnalisées .	67
II.2.2	Mesure de l'épaisseur des monocouches par ellipsométrie	68
II.2.3	Détermination de la valeur des dipôles des molécules	69
II.2.4	La microscopie à champ proche : l'AFM (Atomic Force Microscopy)	70
II.2.4.1	La naissance de cette technique	70
II.2.4.2	Principes de fonctionnement	71
II.2.4.3	Les forces mises en jeu	72
II.2.4.4	Les différents modes de fonctionnement	73

II.2.4.5	Présentation de l'AFM utilisé	74
II.2.4.6	Détermination de la rugosité de surface	75
II.3	Conclusion du chapitre	77
III	Réalisation des OFETs	79
III.1	Réalisation des contacts source et drain	79
III.1.1	La métallisation	80
III.1.2	Configuration Bottom-contact	81
III.1.3	Configuration Top-contact	84
III.2	Réalisation des dépôts de pentacène sur les SAMs	85
III.2.1	Procédure de dépôt	85
III.3	Mesures électriques des composants	87
III.4	Protocole expérimental des mesures électriques	88
III.5	Conclusion du chapitre	88
IV	Caractérisations des dispositifs réalisés et interprétations des résultats	91
IV.1	OFETs réalisés en configuration Top Contact	92
IV.1.1	Résultats pour la fonctionnalisation Pyrène	92
IV.1.1.1	Mesures I(V)	92
IV.1.1.2	Etude des paramètres	94
IV.1.1.3	Croissance du pentacène sur la fonctionnalisation pyrène	96
IV.1.1.4	Interprétations sur l'influence de la fonctionnalisation pyrène sur les caractéristiques transistors	96
IV.1.2	Résultats pour la fonctionnalisation Phenyle	98
IV.1.2.1	Mesures I(V)	98
IV.1.2.2	Etude des paramètres	99
IV.1.2.3	Croissance du pentacène sur la fonctionnalisation phenyl	101
IV.1.2.4	Interprétations sur l'influence de la fonctionnalisation phenyl sur les caractéristiques transistors	102
IV.1.2.5	Discussion sur la densité surfacique de pièges des OFETs	103
IV.1.3	Bilan sur les OFETs réalisés en configuration Top Contact	104
IV.2	OFETs réalisés en configuration Bottom Contact	106

IV.2.1 Effets des SAMs sur la croissance du pentacène	106
IV.2.2 Résultats et interprétations sur l'influence des monocouches sur les caractéristiques électriques	107
IV.2.2.1 Résultats des mesures I-V	107
IV.2.2.2 Interprétation des résultats	110
IV.2.3 Effets de la température de substrat lors du dépôt de pentacène sur les performances des transistors	114
IV.2.3.1 Effets de la température de substrat sur la croissance du pentacène	115
IV.2.3.2 Effets de la température de substrat sur caractéristiques électriques des OFETs	117
IV.3 Discussion sur l'influence des dipôles sur les paramètres des OFETS	124
IV.4 Conclusion du chapitre	126
Conclusions et perspectives	129

Annexes **131**

A Caractérisation des phénomènes d'hystérésis : La méthode de la tension de grille pulsée	133
A.1 Les phénomènes d'hystérésis dans les OFETs	133
A.2 Caractérisation statique de l'hystérésis	135
A.3 Méthode dynamique de la tension de grille pulsée	138
A.4 Conclusion	141
B Self-Assembled Monolayers for Electrode Fabrication and Efficient Thre- shold Voltage Control of Organic Transistors with Amorphous Semicon- ductor Layer.	149
Bibliographie	159

Introduction

Depuis plus d'une décennie, "l'électronique organique" est devenu un champ de recherche majeur [1] dans le secteur de la microélectronique. Les technologies de mise en oeuvre faciles et bas coûts offrent de nombreuses possibilités d'applications. On les trouve notamment dans la réalisation de diodes [2], de cristaux photoniques [3], de composants optoelectroniques [4][5][6], d'étiquettes RFID [7], d'adressage de commande pour les écrans OLED [8][9] ainsi que dans des systèmes de détection comme les capteurs de gaz ou d'arômes [10][11]...

Les transistors organiques à effet de champ (OFETs) constituent un vaste sujet de recherches et de nombreux efforts sont portés vers l'amélioration de leurs performances [12]. De récentes avancées dans l'étude des structures moléculaires des semi-conducteurs organiques ont montré que le développement des OFETs repose en outre sur l'amélioration de l'agencement et de la structure des molécules du semiconducteur organique entre elles, en d'autres termes la qualité de l'interface diélectrique/couche active organique [13][14]. La structure et la morphologie du semiconducteur organique étant déterminées à partir des propriétés d'interface entre le film organique et l'isolant de grille, de nombreuses recherches ont porté sur l'amélioration de cette interface.

C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse. L'amélioration de cette interface réside en l'utilisation de Monocouches Auto-Assemblées (SAMs). Nous nous proposons d'étudier l'influence de ces monocouches sur les paramètres et les performances des OFETs

Ce mémoire est divisé en quatre chapitres.

Le premier chapitre sera consacré à quelques rappels de base sur les transistors organiques notamment la définition des semi-conducteurs organiques, la notion de porteurs de charges et les modèles de transports associés, les modes de fonctionnement ainsi que les paramètres exploités.

Enfin, un état de l'art sur le contrôle de l'interface diélectrique de grille et semi-conducteur organique sera réalisé.

Dans le deuxième chapitre nous aborderons la fonctionnalisation chimique du diélectrique de grille en décrivant les molécules utilisées ainsi que les protocoles de greffage. Les caractérisations des SAMs obtenues seront étudiées en explorant les différentes méthodes d'analyse utilisées.

Le troisième chapitre sera une présentation des moyens utilisés pour l'élaboration de nos transistors organiques. Nous y décrivons l'ensemble des procédures expérimentales notamment la réalisation des contacts de source et drain dans les deux configurations d'électrodes possibles (Top Contact et Bottom Contact. Nous poursuivrons par la description du dépôt du matériau semiconducteur et nous définirons la méthode utilisée pour la caractérisation électrique de nos composants.

Le quatrième chapitre présentera les résultats obtenus sur la réalisation de transistors en pentacène avec différentes fonctionnalisations du diélectriques de grille. Tout d'abord, nous étudierons les effets des SAMs greffées en 3 étapes sur l'oxyde de grille et leurs repercussions au niveau des caractéristiques transistors. Dans un second temps, nous utiliserons de nouvelles SAMs dont le greffage se réalise en une seule étape. Nous étudierons leurs effets sur les caractéristiques transistors mais également sur la morphologie du film de pentacène. Nos résultats seront interprétés en terme d'interactions dipôles pentacène.

Ce manuscrit comporte également deux annexes :

L'annexe A présentera par le biais d'une première collaboration, les problèmes d'hystérésis récurrents au sein des OFETS ainsi qu'une méthode dynamique qui permet de décrire les phénomènes physiques mis en jeu.

L'annexe B abordera dans une seconde collaboration, l'utilisation de SAMs pour la réalisation d'électrodes et le contrôle des tensions seuils de transistors à effet de champ organiques.

Enfin nous terminerons par les différentes conclusions et perspectives.

Chapitre I

Generalités sur les transistors organiques

Dans ce chapitre, nous présentons dans un premier temps les semi conducteurs organiques (SCO) en évoquant leurs spécificités, la notion de porteurs de charges et les différents modes de transport existant au sein de ces derniers. Dans un second temps, nous décrirons les différentes géométries présentes dans les transistors organiques (OFET) ainsi que leur mode de fonctionnement. Enfin, nous aborderons l'état de l'art sur la fonctionnalisation du diélectrique de grille notamment le contrôle de l'interface diélectrique de grille/semi-conducteur organique et l'effet de cette interface sur le fonctionnement des OFETs.

I.1 Les semi-conducteurs organiques

Lorsque l'on parle d'électronique organique, deux types de composants sont abordés, les premiers à base de polymères et les seconds à base de petites molécules . La différence provient essentiellement de la taille de la molécule utilisée. En effet, un polymère est une molécule dont la structure et les motifs se répètent régulièrement sur une grande longueur de chaîne. Les dépôts de ces molécules sont réalisées par différentes techniques comme la tournette [15] ou le tirage [16] et plus récemment par d'autres méthodes comme le jet d'encre [17] ou "l'estampage" [18].

Les figures I.1 et I.2 représentent deux exemples de polymères utilisés dans la littérature

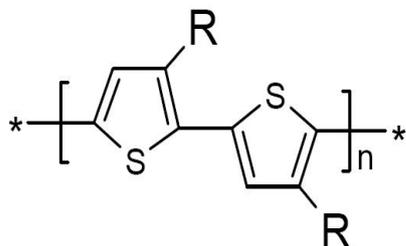


Figure I.1 : Molécule de Poly 3-hexylthiophène (P3HT).

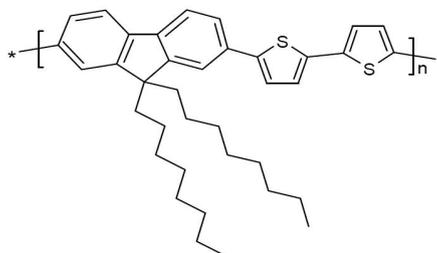


Figure I.2 : Molécule de F8T2.

A l'inverse des polymères, les petites molécules peuvent se déposer à partir de précurseurs solubles [19][20] et par évaporation sous vide. Cette technique présente l'avantage de pouvoir donner des films de SCO minces relativement ordonnés améliorant les performances des composants. Les figures I.3 et I.4 deux exemples de petites molécules utilisées également dans la littérature.

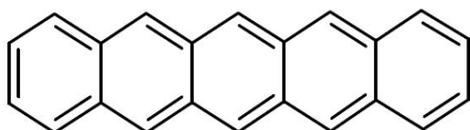


Figure I.3 : Molécule de Pentacène.

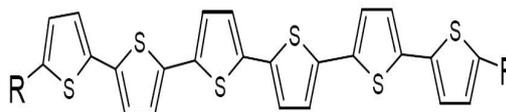


Figure I.4 : Molécule de Sexithiophène.

I.1.1 Caractère semi-conducteur des matériaux organiques

L'atome de carbone étant tétravalent, les électrons se répartissent entre l'orbitale atomique 2s et les trois orbitales 2p. Une liaison simple peut naître du recouvrement des orbitales hybrides sp^3 de chaque atome de carbone. Ces liaisons formées portant le nom de liaison σ sont très stables et assurent la cohésion du squelette de la molécule.

Dans les matériaux où les liaisons σ sont prépondérantes, aucun déplacement de charges n'est possible et ils sont donc considérés comme isolants.

Néanmoins, lorsqu'il existe une double liaison carbone carbone, l'atome passe d'une hybridation sp^3 à une hybridation sp^2 . Il possède donc toujours 4 électrons de valence mais seulement 3 voisins. Par conséquent, les électrons de valence de ce type de carbone, appelés électrons π , appartiennent, à l'orbitale p_z située perpendiculairement aux orbitales sp . Le recouvrement de deux orbitales p_z de carbones voisins forme donc une orbitale moléculaire dite orbitale π . La figure I.5 montre l'origine de la double liaison du carbone et l'hybridation des orbitales moléculaires en trois orbitales dégénérées sp^2 .

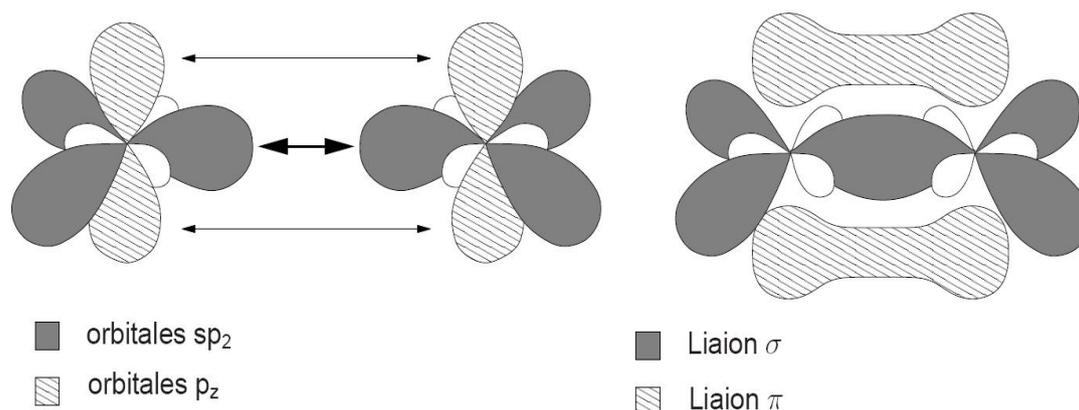


Figure I.5 : Origine de la double liaison du carbone et hybridation des orbitales moléculaires en trois orbitales dégénérées sp^2 .

De cette manière, si deux atomes voisins ont une orbitale p_z comme c'est le cas pour le benzène ou l'anthracène, un système d'orbitales π délocalisées se crée le long de la chaîne, et les électrons peuvent se déplacer d'un atome à un autre. 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.

I.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-conducteur provient du fait que pour les semi conducteurs minéraux comme le silicium, les atomes de sa maille cristalline sont fortement liés entre eux et donc très ordonnés sur de grandes échelles. Ainsi leurs bandes d'énergie correspondantes sont très délocalisées et séparées par une bande interdite : le gap. En l'absence de désordre, les électrons peuvent être délocalisés dans tout le volume. 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.

Toujours par analogie avec les semi-conducteurs classiques, on peut définir des niveaux énergétiques qui sont le résultat de la nature quantique des orbitales électroniques qui se regroupent pour former des bandes. Dès lors, lorsque deux orbitales atomiques donnent naissance à une orbitale moléculaire, cette dernière peut avoir deux niveaux d'énergie bien distincts. La bande de valence qui sera appelée la HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et la bande de conduction qui sera la LUMO (Lowest Occupied Molecular Orbital). 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 I.6).

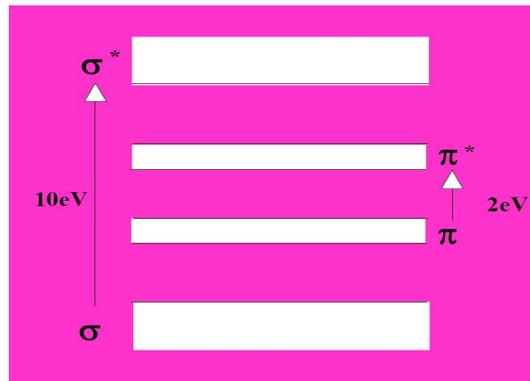


Figure I.6 : Représentation des niveaux d'énergie σ et π .

I.2 Notion de porteurs de charges

I.2.1 Nature de ces porteurs

Nous avons choisi pour illustrer notre propos de parler des polymères conducteurs. Ces derniers peuvent être considérés comme des isolants à faible gap et ils comportent un certain nombre de défauts qui leur donnent le statut de semi-conducteurs intrinsèques. Ils sont majoritairement de forme cyclique et possèdent, de ce fait, deux structures de résonance. Une de ces forme est énergétiquement stable c'est la forme aromatique (figure I.7).

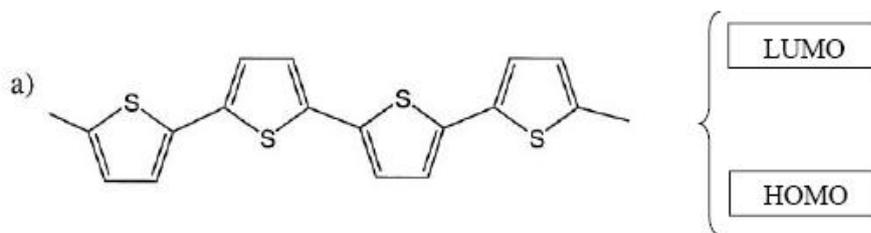


Figure I.7 : Partie d'une chaîne de polythiophène neutre (forme aromatique et structure de bande associée).

L'ajout d'une charge sur la chaîne se manifeste par une très forte interaction entre la charge et la conformation de la chaîne. Parmi la "zoologie" de quasi particules existantes formées comme le soliton ou le bipolaron, nous avons choisi de décrire le polaron.

Lorsqu'une charge apparaît sur la chaîne, via un dopage ou une injection par un champ électrique, celle-ci va déformer la chaîne sur quelques unités monomères de telle sorte qu'une permutation des liaisons simples et doubles va avoir lieu, donnant naissance à une forme qui n'est plus du tout stable énergétiquement. C'est la forme quinonique. Cette déformation génère donc un polaron associé à deux niveaux d'énergie se trouvant dans la bande interdite (figure I.8)

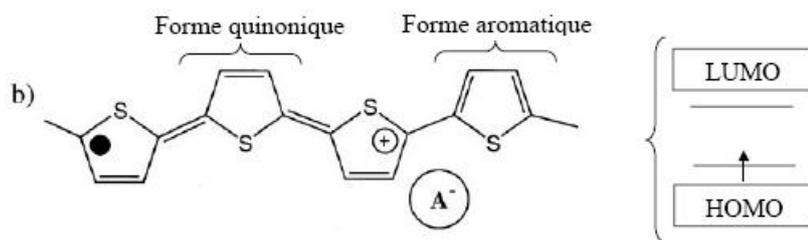


Figure I.8 : Représentation d'un polaron et conséquences sur la bande interdite.

I.2.2 Origine de ces porteurs

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

- **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 pour ce type 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.
- **Dopage chimique** : Le dopage des polymères conducteurs est un processus totalement différent de celui des semi-conducteurs inorganiques. En effet, les impuretés dopantes ne sont plus insérées par substitution dans le réseau cristallin comme pour les semi-conducteurs classiques, mais sont introduites à proximité des chaînes de polymères.

Les valeurs de dopage équivalent des polymères conducteurs peuvent être très élevées et atteindre jusqu'à une impureté dopante pour trois unités monomères.

Les impuretés dopantes n'étant pas liées directement à la chaîne, le processus de dopage est réversible.

Le dopage est de type N lorsque les impuretés dopantes sont donneuses d'électrons comme les métaux alcalins, les alcalino-terreux ou les composés organo-alcalins. Il s'agit de contre-ions du type Li^+ , Na^+ , K^+ . Il est de type P, grâce à des halogènes (I_2 , Br_2) ou des sels de métaux de transition ($FeCl_3$).

I.3 Modèles de transport de charges dans les semi-conducteurs organiques

Plusieurs modèles existent pour rendre compte du transport de charges dans les semi-conducteurs organiques. Il est probable qu'aucun de ces modèles ne décrit totalement les phénomènes mis en jeu et que plusieurs mécanismes ont lieu en même temps. Les plus importants de ces modèles sont le transport par bandes, le transport par saut (Hopping), le transport limité par piégeage-dépiégeage multiple (MTR) et le VRH (Variable Range Hopping).

I.3.1 Le transport par bande

Dans ce modèle, les interactions moléculaires (fort π -stacking) donnent naissance à des bandes d'énergie pour les électrons et les trous. Ces bandes sont créées à partir d'états délocalisés dans lesquels les électrons et les trous peuvent se déplacer librement. Le transport de charges est donc limité par la diffusion des porteurs. Dans le cas d'un cristal parfait, 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 $\mu\alpha T^{-n}$. Ce type de loi prévoit donc une augmentation de la mobilité des porteurs lorsque la température diminue. C'est ce modèle qui a servi à expliquer les mesures de Karl et al.[21] qui ont pu mesurer dans les cristaux moléculaires ultrapurs de naphthalène, des valeurs de mobilités de $400 \text{ cm}^2/V.s$ à 4.2 K. Ces mesures les ont amené à conclure à un transport de bande où les porteurs sont délocalisés et que les vibrations moléculaires font office de centres de diffusion (scattering) pour les porteurs de charge.

Toujours pour de très basses températures 4 K et 1.7 K, des mobilités de l'ordre de $100 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ [22] et $10^5 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ [23] ont été mesurées dans des cristaux de tetracène et de pentacène. Dans les cristaux moléculaires, une déformation du réseau, par exemple une compression, induit une variation de l'énergie de polarisation qui peut localiser le porteur de charge [24]. Le porteur peut également polariser électroniquement le réseau de molécules conjuguées. Ce type de transport a été beaucoup observé dans le cadre d'études sur les monocristaux [25].

I.3.2 Le transport par Hopping

Le modèle précédent décrivait une mobilité qui augmentait à basse température dans un cristal parfait mais ces considérations ne sont plus exploitables d'une part à température plus élevée et d'autre part dans d'autres systèmes comme les matériaux polycristallins. Par conséquent, le modèle du "hopping" est souvent utilisé pour décrire le transport de charges dans les matériaux organiques. Le porteur se trouvant dans un état localisé doit être activé par l'agitation thermique pour pouvoir être transféré par un saut sur le prochain site moléculaire. 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, par déformation du réseau, 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 [26]. La mobilité du porteur dans un tel scénario augmente avec la température.

Dans les matériaux polycristallins, des mesures [27] ont révélé que la mobilité était activée thermiquement avec une énergie $E_A = 0.22 \text{ eV}$. Cela a été interprété, dans un premier temps, comme une preuve d'un transport par hopping. En effet, dans ce type de transport, les sauts entre les sites localisés sont thermiquement activés et la mobilité diminue avec la température. De plus la faible mobilité des porteurs de charges dans les matériaux organiques, extraite des premiers OFETs, renforçait donc l'idée selon laquelle le mécanisme de transport de charges était le hopping. Dans un second temps, des travaux ont contesté cette hypothèse.

En effet ces derniers ont montré, dans le cas du semi-conducteur organique sexithiophène, qu'à partir d'une taille de grains supérieure à 20 nm, la mobilité devenait indépendante de la température (Figure I.9) [28].

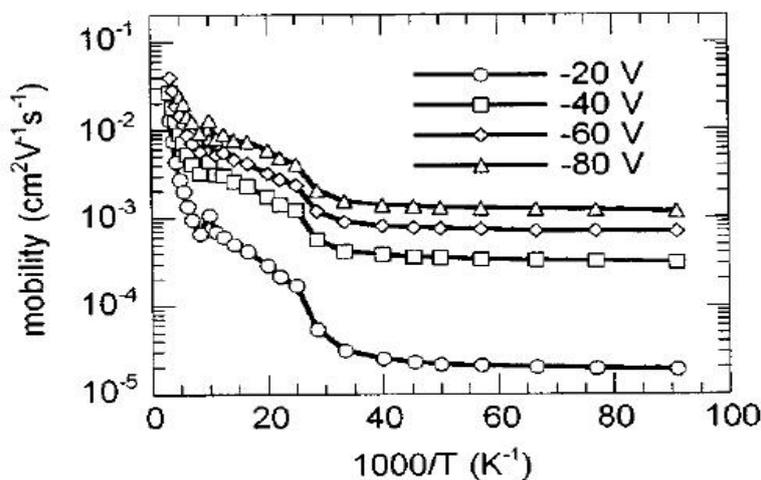


Figure I.9 : Evolution de la mobilité en fonction de la température pour des transistors à base de sexithiophène polycristallin pour différentes V_g (Mesures expérimentales) [28].

Sur cette figure, on peut se rendre compte du comportement des porteurs de charges selon la température. En effet pour des températures comprises entre 300 K et 100 K, la mobilité est activée thermiquement avec une énergie d'activation proche de 0.1 eV. Cette énergie passe à 5 meV lorsque les températures sont comprises entre 100 K et 25 K et devient indépendante de la température en dessous de 25 K.

Un autre type de modèle de hopping existe, c'est le VRH (Variable Range Hopping). Ce modèle a été adapté par Vissenberg et Matters [29] pour décrire le comportement des OFETs à film mince. Le film organique est supposé fortement désordonné et tous les états quantiques participant à la conduction sont localisés. Ces états sont caractérisés par leur position spatiale, \vec{r}_i , et leur énergie, ε_i . Ces énergies sont supposées distribuées suivant une densité d'états exponentielle de largeur $k_B T_0$, définie de la manière suivante pour $-\infty < \varepsilon \leq 0$:

$$g(\varepsilon) = \frac{N_t}{k_B T_0} \exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T_0}\right) \quad (3)$$

avec N_t le nombre d'états par unité de volume, k_B la constante de Boltzmann et T_0 la température.

Le transport de charges est régi par des sauts entre ces états localisés. En considérant deux sites i et j , le saut d'un site à un autre n'est possible que si le site i est occupé et le site j est vide. De plus, si les deux sites sont suffisamment proches, alors il y aura recouvrement des fonctions d'ondes permettant un saut de courte portée entre proches voisins.

Dans le régime linéaire, il est possible de réduire ce problème à celui d'un réseau électrique. Les noeuds de ce réseau modifient les états localisés et à chaque lien i et j séparés d'une distance R_{ij} , il est possible d'associer une conductance [30] de telle sorte que

$$G_{ij} = G_0 e^{-s_{ij}} \quad (4)$$

avec

$$s_{ij} = 2\alpha R_{ij} + \frac{|\varepsilon_i - \varepsilon_F| + |\varepsilon_j - \varepsilon_F| + |\varepsilon_i - \varepsilon_j|}{2k_B T} \quad (5)$$

La première partie de l'expression (5) rend compte de l'effet tunnel entre les sites i et j . R_{ij} est la distance entre les sites i et j , α est une constante modélisant le recouvrement des fonctions d'onde liées aux états i et j et ε_F est le niveau de Fermi. La seconde partie prend en compte la différence d'énergie $|\varepsilon_i - \varepsilon_j|$ variant selon une loi exponentielle. Il est important de noter que seuls les états d'énergie proches du niveau de Fermi participent à la conduction.

Ce problème peut être résolu dans le cadre de la théorie de percolation. C'est une théorie que l'on peut exploiter dans le cadre d'études sur la conductivité [31].

En utilisant la théorie de percolation, la conductivité du système est donnée par la relation :

$$\sigma = \sigma_0 e^{-s_c} \quad (6)$$

avec σ_0 paramètre déterminé par l'expérience et s_c qui est l'exposant de percolation critique.

Ce paramètre s_c déterminant la conductivité est obtenu selon la méthode suivante :

On part d'un réseau de sites sans liaisons. On ajoute une à une les liaisons par ordre de conductance décroissante jusqu'à l'obtention d'un chemin continu de conduction joignant les deux électrodes de source et drain : le chemin de percolation. En effet, on comprend qualitativement, que dans ce chemin de conduction, le courant est contrôlé par la résistance la plus grande. La conductance, G_c , pour laquelle on obtient la percolation permet de déterminer s_c : $G_c = G_0 e^{-s_c}$. G_c est donc la conductance caractéristique du système.

La conductivité totale du système s'écrit alors :

$$\sigma = \sigma_0 \pi \left(\frac{N_t \left(\frac{T_0}{T}\right)^3}{(2\alpha)^3 \beta_c} \right) \exp \left(\frac{\varepsilon_f}{k_B T} \right) \quad (7)$$

avec β_c une constante issue de la théorie de percolation et α^{-1} le paramètre de recouvrement des fonctions d'ondes. En 3D, β_c est égale à 2.8 [32]. T est la température et N_t est le nombre d'états par unité de volume et ε_f le niveau de Fermi fixé par la relation :

$$\delta = \frac{1}{N_t} \int g(\varepsilon) d\varepsilon f(\varepsilon, \varepsilon_f) \quad (8)$$

où δ est le nombre de porteurs.

Ce modèle semble le plus adapté pour rendre compte des phénomènes physiques mis en jeu. Il prend en compte explicitement le désordre inhérent aux systèmes que nous étudions et certaines de ses hypothèses et ses conséquences ont été vérifiées expérimentalement. En effet, récemment, des mesures par KFM (Kelvin Force Microscopy) de la distribution de la densité d'états dans un film de phthalocyanine [33] ont été réalisées. Ces mesures ont prouvé que la distribution de la densité d'états était exponentielle comme suggérée par Vissenberg et al.

Vissenberg et Matters [29] ont établi un modèle à 3 paramètres (la conductivité σ_0 , le paramètre de recouvrement α^{-1} des fonctions d'ondes et $k_B T_0$ la largeur de la distribution) qui permet de modéliser l'évolution de la mobilité en fonction de la température pour des transistors à couche active de pentacène et de PolyThienylene Vinylene (PTV) pour différentes tensions de grille (Figure I.10) .

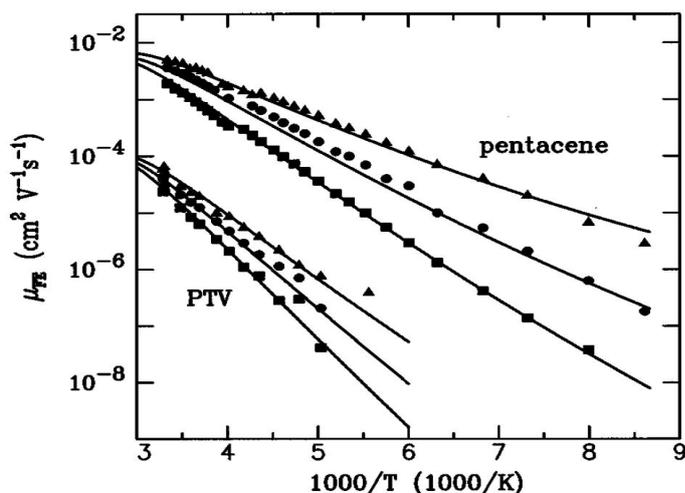


Figure I.10 : Modélisation de l'évolution de la mobilité en fonction de la température d'après le modèle de VRH [29].

I.3.3 Le modèle par piégeage et dépiégeage multiple (MTR)

En parallèle du modèle du hopping, un modèle alternatif dit MTR (Multiple Trapping and Release) a été développé [34][27] pour des matériaux polycristallins. Ce modèle part du principe que le transport s'effectue dans des états délocalisés étendus et que le transport est limité par une distribution de pièges situés près de la bande de conduction.

Ces pièges possèdent des niveaux d'énergie peu élevés et sont dûs à la présence d'impuretés, de joints de grain...

Les charges sont alors piégées pendant le transport dans les états étendus et sont libérées thermiquement après un certain temps. La durée de piégeage dépend de la profondeur énergétique du piège ainsi que de la température. C'est pour cette raison que ce modèle est décrit comme une succession de transport, de piégeage et de dépiégeage.

Tout comme dans le cas du transport par hopping, la mobilité dans ce modèle est activée thermiquement. Ce modèle précise également que pour une distribution exponentielle de pièges, la mobilité à effet de champ dépend du champ appliqué selon une loi de puissance.

En effet, à faible champ, seuls quelques porteurs sont disponibles et sont piégés immédiatement d'où une faible conductivité. Pour des champs beaucoup plus élevés, les porteurs sont plus nombreux et les pièges sont désactivés. Les porteurs de charges peuvent alors parcourir de plus grandes distances sans être piégés et la mobilité augmente.

Ce modèle a été précisé en situant les pièges localisés énergétiquement près du bord de bande, dans les joints de grains exactement. Par conséquent, on peut considérer des domaines de conductivité élevée (larges grains) et de conductivité plus faibles (joints de grains).

De plus si on considère les grains et les joints de grains en série alors on peut obtenir l'équation suivante :

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

avec μ_g la mobilité issue des grains et μ_j la mobilité issue des joints de grains.

De ce fait lorsque μ_j est très faible devant μ_g , la mobilité ne dépend que du transfert de charges au travers du joint. La densité de porteurs libres est donc plus faible dans les joints que dans les grains, ce qui conduit à la formation d'une barrière de type Schottky dont la hauteur est directement liée à la distribution de pièges.

Si l'on considère un film composé de larges grains c'est à dire dont la largeur des grains "l" est supérieure à $2L_D$ avec L_D (Longueur de Debye) définie de la manière suivante :

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon_s kT}{q^2 N}} \quad (2)$$

avec ϵ_s la permittivité du SCO, q la charge de l'électron et N la densité de dopage. Le transport sera alors limité par la circulation du courant à travers les joints de grains. Le courant qui passe alors dans la barrière Schottky obéit alors à divers processus [35] :

- L'Effet Tunnel pour les basses températures (inférieures à 25K). Le transport est indépendant de la température
- Emission Thermoionique pour les hautes températures.

Receemment, ce modèle a été utilisé pour simuler le comportement d'OFETs opérant à de faibles tensions et pouvant être adaptés aux méthodes de fabrication "InkJet Printing" [36]. Le matériau semi-conducteur utilisé est P3HT régio-régulier. Les résultats de ces simulations ont montré des OFETs en configuration Top Gate, fonctionnant à des tensions seuils de 5 V et montrent des rapports On/Off de 10^4 .

I.4 Les différentes géométries des transistors organiques

La figure I.11 montre les différentes architectures possibles des OFETs en utilisant les différents empilements de couches existantes pour les transistors. Deux catégories existent selon que la grille est située en dessous ou au dessus du semi-conducteur organique ainsi que la position des contacts. Les électrodes de source et drain sont soit déposées sur le semi-conducteur organique, on parle alors de Top Contact (TC) ou contact au dessus, soit ces mêmes électrodes sont déposées directement sur l'isolant de grille avant le dépôt de semi-conducteur, dans ce cas on parle de Bottom Contact (BC) ou contact en dessous.

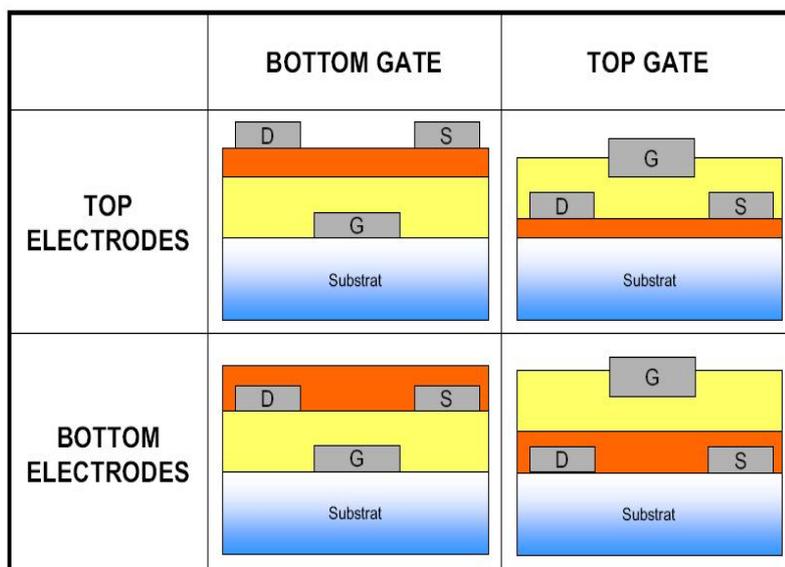


Figure I.11 : Structure schématique des transistors organiques en configuration Top Contact et Bottom Contact (BC).

Plusieurs études ont été réalisées concernant ces différentes configurations. En configuration TC, les mobilités à effet de champ sont souvent plus importantes, et leurs caractéristiques de sorties ne montrent pas de non linéarités au voisinage des faibles tensions drain-source [37] contrairement aux BC. Ces différences peuvent s'expliquer d'une part par les résistances de contact plus faibles pour les transistors TC, et d'autre part, par la qualité du film de semi-conducteur organique lorsqu'il est déposé sur une surface sans électrodes.

Par ailleurs des traitements chimiques existent et éliminent cette perturbation de la croissance du SCO notamment l'utilisation des SAM à base de thiols sur des surfaces d'or modifie l'énergie de surface du métal [38]. Ces traitements peuvent donner des résultats comparables et même supérieurs aux structures TC. Enfin, une surface d'injection plus grande dans le SCO peut expliquer les meilleurs résultats pour les TC [39]. L'épaisseur des contacts est de quelques nm tandis que les longueurs et les largeurs sont quant à elles de quelques dizaines de μm .

Il existe également une structure appelée Top Gate [40], peu présente dans la littérature où la grille est lithographiée sur l'isolant ou sur le semi-conducteur. Ce type de configuration est particulièrement adaptée à la réalisation de capteurs à base de matériaux organiques [41].

I.5 Principe et mode de fonctionnement d'un OFET

Le principe de fonctionnement de l'OFET, est la création d'une modulation de courant entre deux électrodes conductrices (source et drain) en fonction d'une tension appliquée par une troisième électrode : la grille. Il peut donc être considéré comme une capacité MIS (Métal-Isolant-semi-conducteur) où la grille est séparée du semi-conducteur par un isolant. On définit alors la longueur de canal L et la largeur de canal W comme le montre la figure I.12

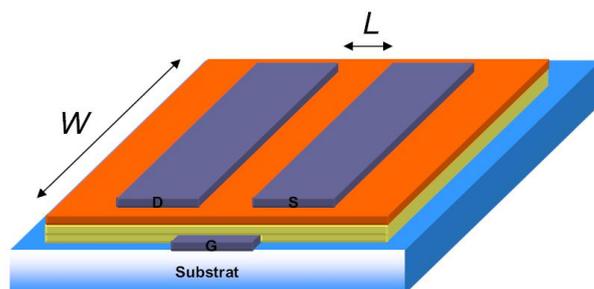


Figure I.12 : Représentation d'un transistor à effet de champ organique (OFET).

Pour une meilleure injection de charges dans le semi-conducteur organique, les niveaux électroniques du métal des électrodes de source et drain (niveau de Fermi E_F du métal et HOMO LUMO du semi-conducteur organique) sont choisis pour que les hauteurs de barrières énergétiques mise en jeu soient minimales et facilitent le transfert de charges.

Le niveau de Fermi du métal devra correspondre au niveau de la HOMO pour l'injection des trous et à la LUMO pour l'injection des électrons comme le montre la figure I.13

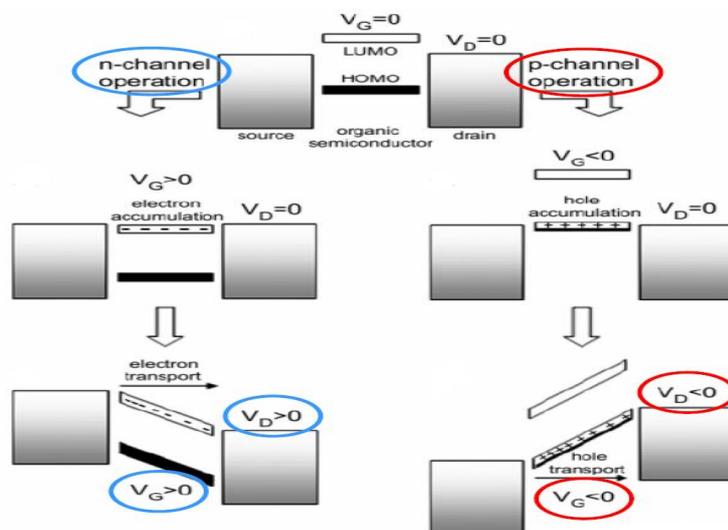


Figure I.13 : Principe de fonctionnement d'un OFET [42].

Si aucune tension n'est appliquée, le système peut être représenté par la figure I.14 où le semi-conducteur organique est toujours plus ou moins dopé de façon involontaire par l'environnement qui l'entoure (oxygène, humidité...). Sur cette figure, les charges résiduelles existantes sont représentées dans la couche semi-conductrice.

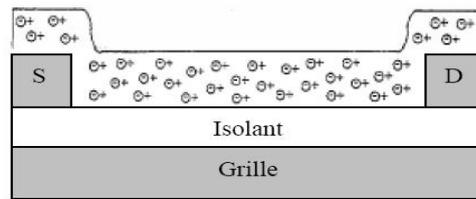


Figure I.14 : Schéma d'un OFET au repos [43][44].

Si par la suite, on applique une tension négative sur la grille ($V_g < 0$), on va accumuler un canal de charges positives (trous) de manière homogène à l'interface entre le semi-conducteur organique et l'isolant.

Ces charges proviennent des électrodes de source et drain (figure I.15) [28]

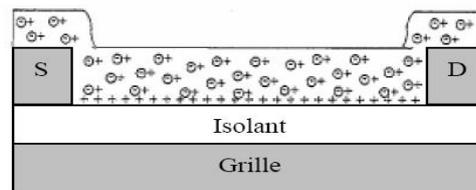


Figure I.15 : Création d'un canal d'accumulation de trous [43][44].

Si maintenant on applique simultanément une tension entre la source et le drain V_{ds} et une tension de grille V_g deux cas se présentent. Lorsque $V_g \leq V_d \leq 0$: les différences de potentiel ($V_g - V_s$) et ($V_g - V_d$) sont négatives et créent une accumulation de trous dans le canal de conduction. Néanmoins, la différence de potentiel entre V_s et V_d crée une répartition de potentiels variables entre ces deux électrodes et la densité de charges n'est plus homogène dans tout le canal mais elle est positive partout. C'est le régime linéaire. Lorsque $V_d \leq V_g \leq 0$: la différence de potentiel ($V_g - V_s$) demeure négative et la densité de charges accumulées à la source demeure inchangée. Par contre ($V_g - V_d$) devient positive et une zone de déplétion se crée dans le canal au niveau de l'électrode de drain. Le canal de trous est alors "pincé". C'est le régime de saturation (Figure I.16).

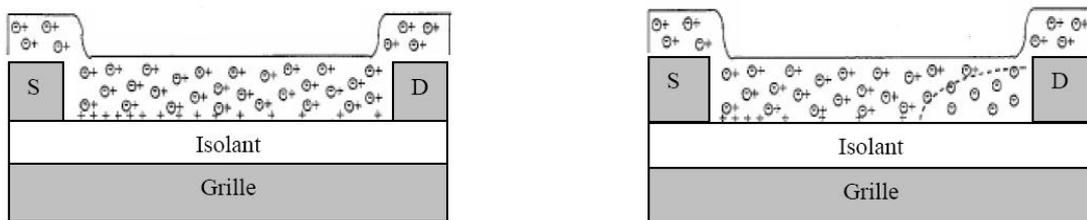


Figure I.16 : Création d'un canal continu d'accumulation de trous entre source et drain (gauche) et début de la formation de la zone de déplétion (droite) [43][44].

I.5.1 Le régime linéaire

Dans ce domaine de fonctionnement, la tension de drain V_{ds} est inférieure à V_g , le modèle de Sze [45] donne la relation suivante :

$$I_d = \left(\frac{WC_i\mu}{L} \left(V_g - V_t - \frac{V_d}{2} \right) \right) V_d \quad (9)$$

avec L et W la longueur et la largeur du canal de transport, C_i la capacité par unité de surface formée par la couche de semi-conducteur organique, μ la mobilité des porteurs de charge et V_g et V_t , respectivement la tension de grille et de seuil du transistor.

En traçant la caractéristique de transfert dans le mode de fonctionnement linéaire, on peut extraire la mobilité à effet de champ du composant comme le montre la figure I.17.

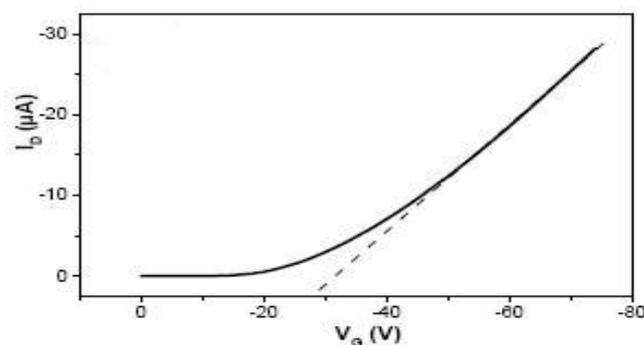


Figure I.17 : Caractéristique de transfert dans le domaine linéaire d'un OFET à couche active de pentacène ($V_d = -5$ V).

En effet la pente de la droite donne la transconductance g_m telle que :

$$g_m = \frac{\partial I_d}{\partial V_g} = \frac{WC_i\mu V_d}{L} \quad (10)$$

On peut en déduire la valeur de la mobilité :

$$\mu = \frac{g_m L}{WC_i} \quad (11)$$

I.5.2 Le régime de saturation

Toujours selon le modèle de Sze [45], le courant de drain en régime saturé s'écrit de la manière suivante :

$$I_d = \frac{WC_i\mu}{2L}(V_g - V_t)^2 \quad (12)$$

Nous pouvons alors tracer la courbe $\sqrt{I_d} = f(V_g)$ (Figure I.18)

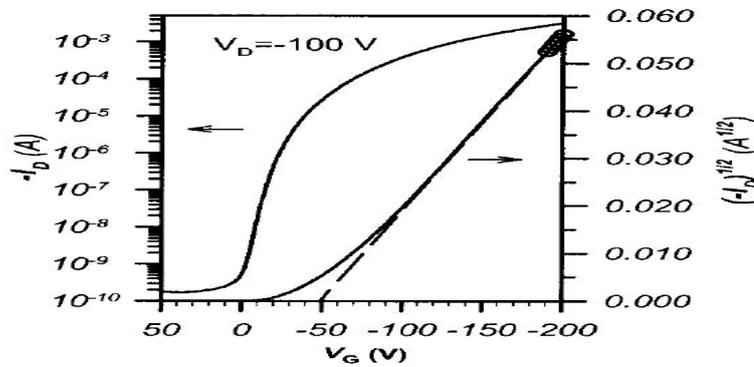


Figure I.18 : Caractéristiques de transfert dans le domaine saturé d'un OFET à couche active de pentacène ($V_d = -100$ V) [1].

A partir du tracé de cette courbe $\sqrt{I_d} = f(V_g)$, on peut déduire de l'expression (12) la mobilité :

$$\mu = \frac{2L(\frac{\partial \sqrt{I_d}}{\partial V_g})^2}{WC_i} \quad (13)$$

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

Sur ce graphique, sont représentées la courbe $\sqrt{I_d} = f(V_g)$ (droite) et $\log I_d = f(V_g)$ (gauche).

La première nous permet d'obtenir la valeur de la mobilité à effet de champ ainsi que la tension de seuil et la seconde nous donne la valeur du rapport $\frac{I_{on}}{I_{off}}$ et la pente sous le seuil.

Le modèle de Sze [45] possède néanmoins certaines limites. Ce dernier ne tient pas compte des résistances de contact, de la variation de la mobilité en fonction de la tension de grille V_g ou en fonction de la température. C'est pour cette raison que l'extraction des paramètres d'étude des transistors n'est pas triviale et a fait l'objet de nombreuses études [46][47][48][49]

I.6 Caractéristiques électriques d'un OFET

I.6.1 Courbes de sortie

Lorsque $V_{ds} \leq (V_g - V_t)$, la densité de charges est considérée comme uniforme dans le canal de conduction et le type de régime atteint au niveau des caractéristiques est le régime linéaire.

Au fur et à mesure que la tension V_{ds} devient de plus en plus négative, cette même densité de charges accumulée diminue depuis la source vers le drain et le courant I_{ds} augmente jusqu'au moment où la tension de drain devient plus négative que la tension de grille avec une zone de déplétion qui apparaît. Le courant de drain tend alors vers le régime de saturation comme le montre la figure I.19.

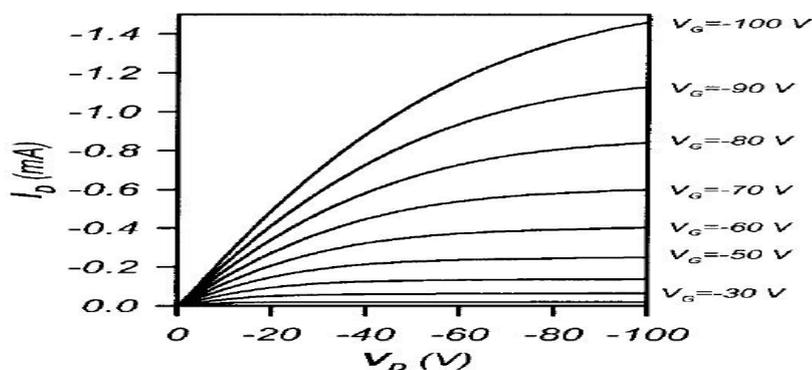


Figure I.19 : Caractéristiques de sortie d'un OFET à couche active de pentacène [1].

I.6.2 Courbes de transfert

Cette courbe permet de suivre l'évolution de la tension I_{ds} en fonction de la tension de grille V_g appliquée à V_{ds} constante. A partir de ces caractéristiques, différents paramètres clés du fonctionnement du transistor peuvent être obtenus comme la valeur de la mobilité des porteurs de charges en régime linéaire et saturé, la tension de seuil, le rapport $\frac{I_{on}}{I_{off}}$ et la pente sous le seuil S .

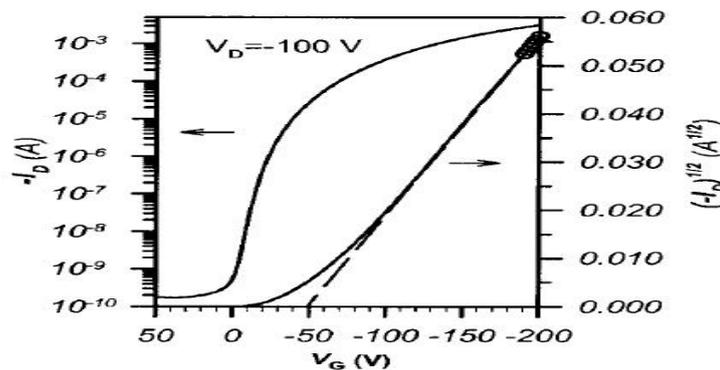


Figure I.20 : Caractéristiques de transfert d'un OFET à couche active de pentacène [1].

I.7 Les paramètres issus de la caractérisation électrique

I.7.1 La mobilité

La mobilité représente la facilité des porteurs de charges (électrons ou trous) à se déplacer au sein de la couche active.

Dans les OFETs, la mobilité des porteurs de charges augmente avec la tension de grille et par conséquent, sa valeur doit être calculée et interprétée avec soins. Si l'on se base sur la procédure de mesures IEEE [50], deux expressions de calcul de la mobilité peuvent être utilisées : celle en régime linéaire et celle en régime saturé. Elles sont généralement toutes deux du même ordre de grandeur mais la mobilité calculée en saturé est toujours supérieure de 10 à 30 % à celle calculée en linéaire [51].

Dans ce travail nous avons toujours travaillé en régime saturé pour comparer les différentes structures fonctionnalisées avec des SAMs différentes.

I.7.2 La tension seuil

La définition de la tension seuil dans le cas d'un MOSFET classique est la tension existant entre la source et la grille à partir de laquelle un canal d'inversion de charges se crée [45]. Pour les OFETs, l'inversion n'a pas lieu et donner une définition de la tension de seuil n'est pas trivial [52]. La tension seuil n'a pas vraiment de "signification physique" et l'on parle plutôt de "turn on voltage" ou "tension d'allumage". Or cette tension devrait être nulle car un OFET fonctionne en accumulation mais 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 accumulés soit suffisante pour que ces pièges se remplissent et que la mobilité augmente. Nous précisons néanmoins que pour la suite de cette thèse, nous avons travaillé avec la tension seuil. Nous la définissons en traçant la courbe de la racine carrée du courant de drain en fonction de la tension de grille V_g en régime saturé. La tension seuil est alors obtenue par l'intersection de cette courbe avec l'axe représentant la tension de grille (Figure I.18).

I.7.3 Le rapport On/Off

Il représente le rapport existant entre la maximum et le minimum de courant de drain à un V_d donné. Ce rapport doit être supérieur à 10^6 pour certaines applications [8]. Pour améliorer ce rapport deux possibilités existent : d'une part, augmenter I_{on} en jouant sur la géométrie du transistor. D'autre part, Wang et al. [53] ont utilisé une couche moléculaire de Lutetium bisphthalocyanine ($LuPc_2$) comme semi-conducteur sur un oxyde de tantale avant la métallisation des contacts de source et drain afin d'améliorer l'interface électrodes semi-conducteur électrodes et l'injection des porteurs. Ils ont obtenu un rapport On/Off de 10^4 . D'autre part, diminuer le courant I_{off} . Pour cela les matériaux organiques doivent être purifiés avant le dépôt afin d'éliminer les impuretés [54][55]. puis déposés uniquement au niveau de la région du canal pour éliminer les fuites parasites [56][57].

I.7.4 La pente sous le seuil S

On la définit comme la variation du potentiel de grille à fournir pour augmenter le courant de drain d'une décade. Elle est exprimée en V/dec. Définie ainsi, elle est l'inverse de la pente, au sens mathématique, de la droite $\text{Log}(I_d) = f(V_g)$. Dans les MOSFETs, le régime sous le seuil correspond au régime de faible inversion [58] de telle sorte que

$$S \iff U_T \ln 10 \left(1 + \frac{C_{dep}}{C_{ox}} + \frac{C_{ss}}{C_{ox}} \right) \quad (14)$$

où C_{dep} est la capacité de la couche de déplétion dans le substrat et C_{ss} la capacité associée aux états d'interface. Par sa dépendance en C_{ss} , la pente sous-le-seuil est révélatrice de la qualité de l'interface. Même si les OFETs fonctionnent en régime d'accumulation, une importante densité de pièges d'interfaces a pour résultat une augmentation de S.

I.8 Etat de l'Art sur l'étude des fonctionnalisations du diélectrique de grille

Le contrôle de la structure moléculaire et de la morphologie du semi-conducteur organique à l'interface avec le diélectrique de grille est critique pour les performances des transistors. La mobilité des porteurs de charges est limitée par le transport par saut (Hopping) entre les molécules dans les régions désordonnées du film. Lors de son fonctionnement, le transport de charges est fortement dépendant des propriétés de deux types d'interface. La première est l'interface entre les électrodes et le semi-conducteur organique, où l'injection de charges a lieu depuis les électrodes dans le semi-conducteur.

La seconde est l'interface entre le semi-conducteur organique et le diélectrique de grille, le transport de charges ayant lieu au voisinage de cette interface.

L'utilisation de Monocouches Auto-Assemblées (SAMs) s'avère être une solution pour améliorer l'organisation du film et par conséquent le transport de charges. Les SAMs sont des structures 2D qui se forment spontanément sur de nombreuses surfaces.

Elles offrent de grandes possibilités pour modifier la nature chimique de l'interface en jouant sur la longueur des chaînes alkyles ou la terminaison des groupements chimiques qui les composent, ce qui induit des changements dans l'uniformité ou la densité de charges existant sur une surface [59][60]. Dans les différentes SAMs existantes, les SAM de type alkylsilane sur des surfaces d'oxyde sont très utilisées comme "plateforme" moléculaire pour la fabrication d'OFETs et notamment pour l'orientation et la morphologie de films organiques semi-conducteurs. De nombreux travaux sur ces molécules ont été et sont encore réalisés à l'heure actuelle. Ce type de SAM influe par exemple sur la taille des grains et modifie la qualité du transport de charges [61]. Différents groupes de recherche ont examiné par exemple les effets de la modification de paramètres moléculaires (régiorégularité [8], longueur de chaîne [62][63] et des conditions de réalisation des process ainsi que les phénomènes d'interfaces (dipôles, traitements chimiques par monocouches auto-assemblées du diélectrique). C'est un état de l'art sur ces études que nous nous proposons de faire dans cette partie. Pour traiter ce sujet, nous nous proposons de développer cette étude en différentes parties. Dans un premier temps, nous aborderons l'utilisation de SAMs avec des polymères comme le P3HT. Puis dans un second temps, nous décrirons les différentes études sur les SAMs réalisées avec du pentacène comme matériau semi-conducteur. Nous verrons l'influence que peut avoir ces molécules sur la taille des grains de pentacène évaporé, comment il est possible de moduler par des SAMs la quantité de charges présentes à l'interface semi-conducteur/diélectrique de grille. Enfin nous verrons que les SAMs peuvent être utilisées comme diélectrique de grille amorphe. Dans un dernier temps, nous évoquerons l'impact que peuvent avoir ces molécules sur l'interface physique existant entre l'oxyde et des polymères puis entre l'oxyde et le pentacène.

I.8.1 Contrôle de l'interface par l'utilisation de monocouches auto-assemblées (SAM)

I.8.1.1 Utilisation des SAMs avec les polymères comme matériau semi-conducteur

Nous avons choisi d'illustrer nos propos avec quelques cas représentatifs d'utilisation des SAMs avec le P3HT.

Sirringhaus et al. [8] puis Cho et al.[64] ont montré que le polymère P3HT, pouvait prendre deux types d'orientations différentes selon le traitement de surface qui est effectué au préalable.

Cette étude a montré qu'il était possible de contrôler les interactions existantes entre le P3HT et l'isolant de grille par l'utilisation de SAMs terminées NH_2 et CH_3 . En effet, les chaînes de P3HT pouvaient adopter deux orientations différentes.

Ces orientations étaient soit parallèles soit perpendiculaires à la surface et étaient dûes aux interactions existantes entre les terminaisons des SAMs et les groupements Thiényl des cycles du P3HT comme le montre la figure I.21.

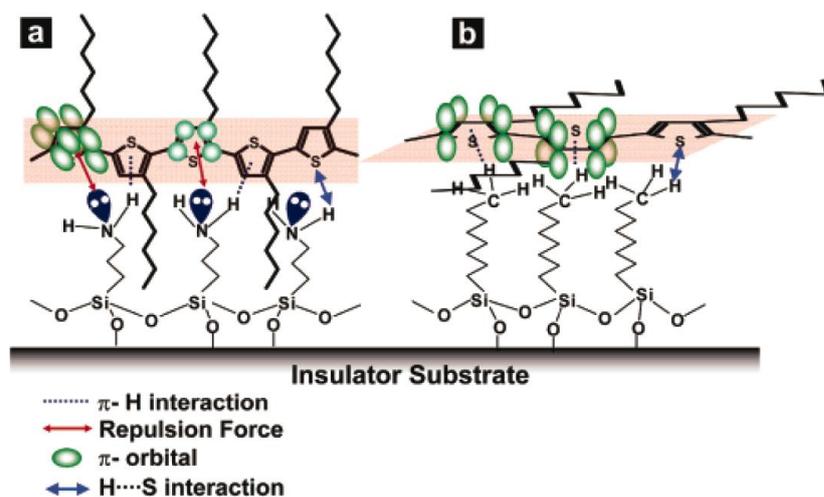


Figure I.21 : Schéma d'une chaîne de P3HT avec ses conformations (a) perpendiculaire au substrat (Terminaison NH_2) et (b) parallèle au substrat (Terminaison CH_3).

La terminaison NH_2 présente un fort dipôle ce qui crée une répulsion entre les orbitales π et les paires d'électrons libres appartenant à l'atome d'azote. De plus, il y a création de liaisons fortes entre les orbitales π des groupements Thiényl du P3HT et les atomes d'hydrogène de la SAM. De ce fait, les contributions énergétiques des interactions de type électrostatique sont importantes ce qui génère une orientation parallèle des chaînes de P3HT par rapport au substrat.

Dans le cas où les interactions sont moins fortes comme c'est le cas pour la terminaison CH_3 , les interactions énergétiques étant moins élevées, c'est la configuration perpendiculaire qui devient la plus stable.

Les résultats de ces orientations en terme de valeur de mobilité différent d'un facteur 4 avec une valeur maximale de $0.28 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ pour l'orientation perpendiculaire.

Le groupe a également montré [65] par spectroscopie d'absorption et par microscopie AFM que ces organisations étaient différentes. Le dépôt de P3HT sur la terminaison NH_2 donnait des domaines lamellaires alors que sur la terminaison CH_3 , le dépôt était de type granulaire comme le montre la figure I.22.

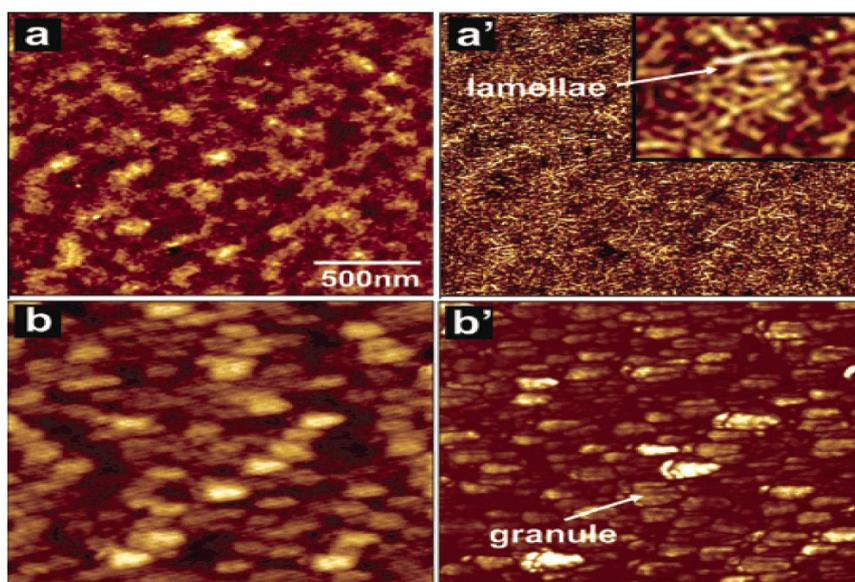


Figure I.22 : Images AFM d'un dépôt de P3HT sur terminaison NH_2 (a) Topographie et (a') Phase. Terminaison CH_3 (b) Topographie et (b') Phase.

Park et al. [66] ont quant à eux fabriqué un OFET à base de polymères en utilisant une monocouche docosyltrichlorosilanes (DCTS) de 2.6 nm d'épaisseur avec du P3HT également comme diélectrique de grille. Ils ont obtenu une mobilité de $3.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ mais ont réduit la tension de seuil du composant à 2V. Cette amélioration est dûe, selon eux, à la grande qualité du film moléculaire obtenu à la surface de l'oxyde améliorant ainsi l'interface entre la diélectrique de grille et la couche active organique.

I.8.1.2 Utilisation des SAMs avec le pentacène

Pour les petites molécules évaporées sous vide comme le pentacène, la modification de la surface d'oxyde affecte également la morphologie du film organique.

De nombreuses études sur la corrélation entre l'effet des SAMs et du traitement de l'oxyde de grille et les propriétés électriques des OFETs réalisés ont été menées. Une des explications avancées est la plus grande mobilité moléculaire à la surface due à la diminution des interactions avec un substrat hydrophobe.

La réduction de l'énergie de surface pour des substrats silanisés a pour résultat des grains plus larges. Une étude [67] a montré que le fait d'évaporer successivement du pentacène à deux températures de substrat différentes de 90°C puis de 27°C sur un substrat fonctionnalisé OTS augmentait la taille des grains. Cette augmentation de taille de grains permettait d'obtenir une mobilité de $1.5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, un rapport on/off de 10^8 et une pente sous le seuil en dessous 1.6 V/dec. Des valeurs de mobilité augmentant de manière significative et des valeurs de pentes sous le seuil réduites ont été reportées dans des études utilisant des petites molécules comme le pentacène, le naphthalène, le sexithiophène avec un composant dont le diélectrique de grille a été fonctionnalisé par un OTS (Octadecyltrichlorosilane).

En contraste avec ces résultats, Forrest et al.[68] ont montré que l'utilisation d'une monocouche d'OTS réduisait la taille des grains de pentacène (figure I.23)

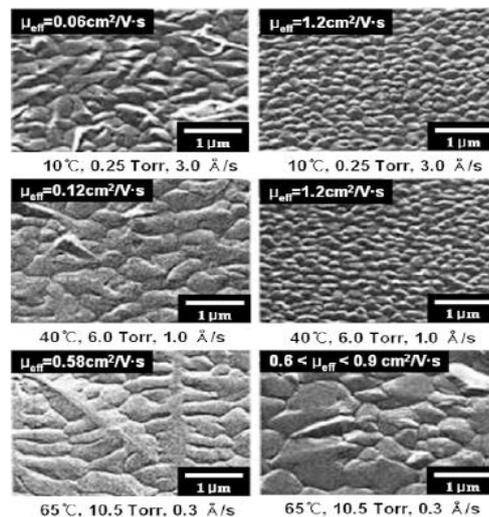


Figure I.23 : Images de films de pentacène déposé sous vide sur SiO_2 (colonne de gauche) et sur OTS (colonne de droite). Les différents paramètres comme la vitesse de dépôt, la température de substrat et la pression sont indiquées pour chaque échantillon.

Dans cette étude, les OFETs en configuration Top Contact montraient une valeur de mobilité qui diminuait lorsque la taille des grains augmentaient. La mobilité diminue dans le cas de l'oxyde fonctionnalisé OTS de 1.2 à 0.9 $cm^2/V.s$ pour une température de substrat lors du dépôt de 10°C à 65°C.

Contrôle de la densité de charges à la surface du canal

Les SAMs peuvent être aussi utilisées pour contrôler la densité de charges à la surface du diélectrique de grille car la majorité des porteurs de charges est localisée à l'interface entre le semi-conducteur et le diélectrique de grille. Kobayashi et al.[69] ont montré que les SAMs à terminaison fluorée accumulaient des trous dans le canal de conduction et les SAM terminées amine (NH_2) accumulaient les électrons. Ces effets sont analysés en terme d'effets de dipôles induits par les monocouches elles-mêmes (Figure I.24)

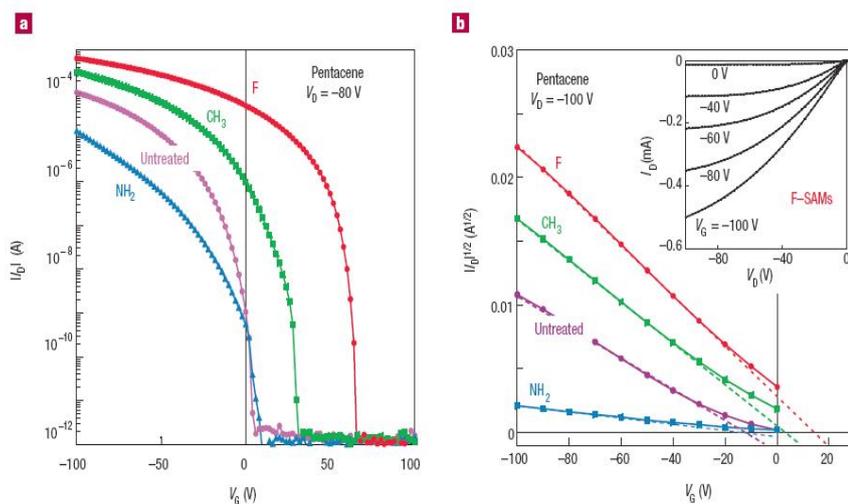


Figure I.24 : Courbes de transfert d'OFETs à couche active de pentacène évaporés sur différentes SAMs (a) et courbes de racine du courant de drain en fonction de la tension de grille (b).

Cette technique fournit un moyen simple pour contrôler la densité de charges présents à l'interface semi-conducteur/diélectrique de grille mais donne également un moyen de réduire la valeur de la tension de seuil ce qui est un point crucial pour la fabrication d'OFETs [70].

Cette étude a également permis d'observer les effets des dipôles permanents présents à la surface du diélectrique sur les propriétés électriques des OFETs en utilisant une grande variété de SAMs avec des énergies de surfaces similaires.

Mc Dowell et al.[13] ont utilisé des SAMs de phosphono-anthracène comme fonctionnalisation d'oxyde de grille. Ils ont obtenu des pentes sous le seuil de 0.3 V/dec, des tensions seuil de - 4.5 V et n'ont en revanche pas constaté de modification significative de la mobilité 0.3 à 0.8 $cm^2/V.s$. Ils ont expliqué ces résultats par une diminution de la densité de pièges à l'interface diélectrique de grille/pentacène. Par deux méthodes de calcul sur lesquelles nous reviendrons au chapitre 4, ils ont déterminé la densité de pièges présente à cette interface.

Passivation des pièges à la surface du canal

Chua et al. [71] ont observé quant à eux un comportement de type n pour des OFETs à base de différents polymères et différentes SAMs (Figure I.25).

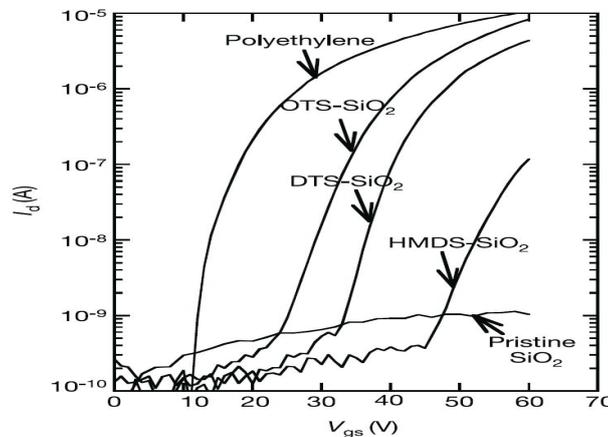


Figure I.25 : Observation d'un comportement de transistor de type n avec différentes SAMs.

Ils ont utilisé des oxydes thermiques sur lesquels ils ont déposé du divinyltetraméthylsiloxane-bis(benzocyclobutene) un dérivé du BCB. Avec différents matériaux notamment des copolymères de polyfluorene et du PPV (poly(p-phenylenevinylene)), ils ont obtenu des mobilités d'électrons de l'ordre de 10^{-3} à $10^{-2} cm^2/V.s$.

L'explication provient de la passivation des pièges d'interface présents au sein de la surface d'oxyde sous la forme de silanols. Ces pièges empêchent les électrons de se mouvoir librement sur la surface ce qui jusqu'alors rendait les valeurs de mobilité d'électrons très faible. Dans cette étude ils ont également comparé les effets de différentes SAMs sur la mobilité des électrons . Avec différentes fonctionnalisations de longueurs de chaînes alkyles différentes (hexamethyldisilazane (HMDS), decyltrichlorosilane (DCTS) et octadecyltrichlorosilane (OTS)), ils ont remarqué un court comportement de type n avec un décalage en tension de grille vers les tensions positives. L'oxyde non traité ne présentait pas ce comportement. Le décalage en tension de grille diminuait également avec l'augmentation de la longueur de la chaîne .

Utilisation des SAMs comme diélectrique de grille

Le groupe de M.Halik [72] a utilisé une molécule de 18-phenoxy-OTS (Pho-OTS) qui a été synthétisée avec une terminaison aromatique phenyl formant un diélectrique de grille de 2.5 nm d'épaisseur (Figure I.26). Les résultats de cette étude sur les Pho-OTS ont montré une nette réduction du courant de fuite, une tension de seuil très faible (- 1.3 V), une mobilité de $1 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ et une pente sous le seuil de 100 mV/dec.

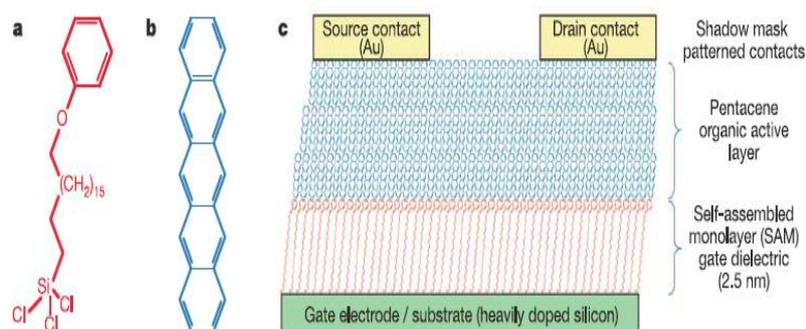


Figure I.26 : Structure chimique du Pho-OTS (a). Pentacène (b). Section d'un OFET à couche active de pentacène avec une SAM comme diélectrique de grille (c).

Le groupe de D. Vuillaume [73][74] a été le premier à réaliser des OFETS à base d'oligothiophènes avec des monocouches autoassemblées comme diélectrique ultra mince.

Ces travaux ont permis d'obtenir une tension seuil variant de - 1 V à - 3 V, une pente sous le seuil de 350 mV/dec ainsi qu'une fréquence de coupure de 20 kHz. Cette étude a également montré que le courant de fuite à travers un tapis moléculaire dense de chaînes aliphatiques ordonnées était très faible et ce pour un diélectrique de quelques nanomètres d'épaisseur.

Plus récemment, Klauk et al.[12] ont utilisé une SAM d'acide octadécylphosphonique (OTPhA) (Figure I.27 (a)) comme diélectrique sur des substrats souples (polyethylene naphthalate) recouvert d'une fine couche d'aluminium où des électrodes d'or ont été réalisées en configuration Bottom Contact (Figure I.27 (c)). Une comparaison a été également réalisée avec un OTS classique (Figure I.27 (b)). Le premier résultat concerne la densité de courant où la SAM à base d'acide a réduit cette densité à une valeur de l'ordre de $5.10^{-8} A.cm^{-2}$ par rapport à la référence ($5.10^{-5} A.cm^{-2}$) (Figure I.27 (d)).

De plus, en terme de mobilité, ils ont obtenu une valeur de $0.6 cm^2/V.s$ et une pente sous le seuil de 100 mV/dec et un rapport On/Off de 10^7 .

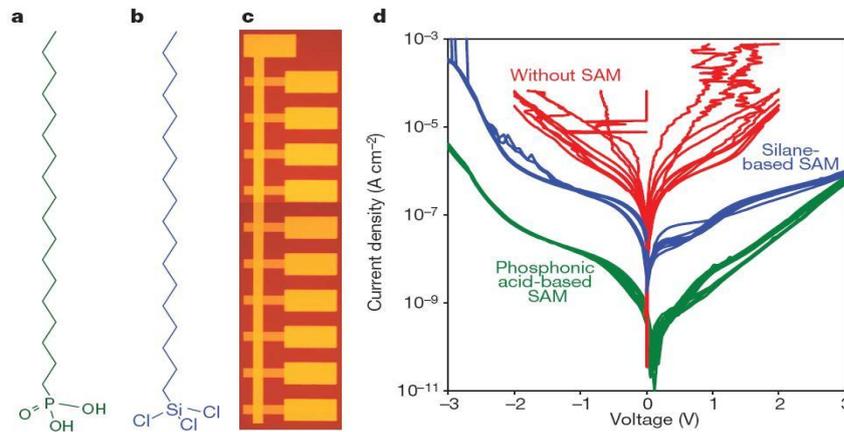


Figure I.27 : Molécule d'acide octadécylphosphonique (a). Molécule d'OTS (b). Electrodes d'or sur aluminium (c). Mesure de densité de courant (d).

Le second fait marquant de ce travail a été l'intégration des ces OFETs comme circuit inverseur présentant un large gain et de faibles hystérésis (Figure I.28)

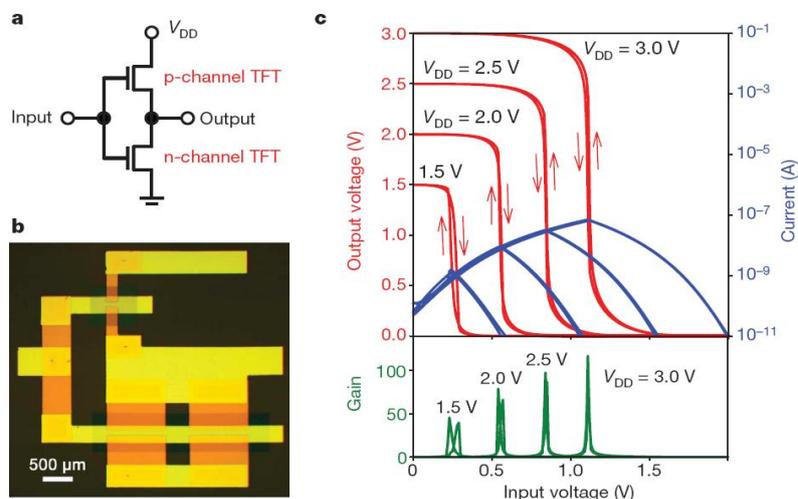


Figure I.28 : Schéma de l'inverseur (a). Photographie de l'inverseur (b). Caractéristiques de sortie du circuit (c).

Ma et al.[75] ont utilisé les mêmes SAMs qu'ils ont fonctionnalisé par des différents groupements π . Les molécules utilisées étaient l'acide (2-anthryl)undecoxycarbonyldecyl phosphonique (PA1), l'acide (2-anthryl)undecoxycarbonyl-undecylphosphonic (PA2) en configuration Top Contact (Figure I.29)

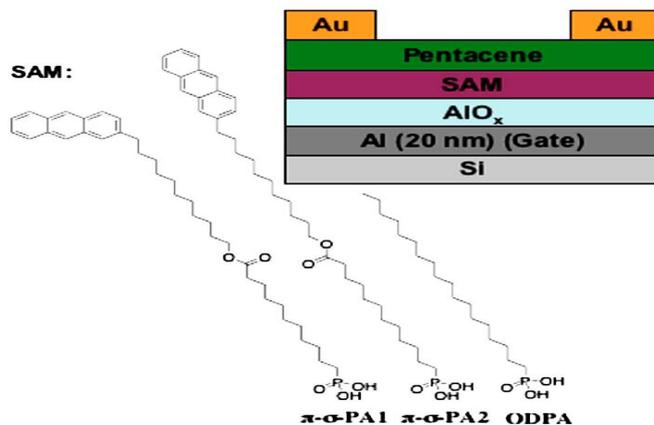


Figure I.29 : Schéma des OFETs avec différentes SAMs.

Leurs transistors ont montré des valeurs de mobilité de 0.14 à 0.30 $cm^2/V.s$, une tension seuil de - 3 V et une pente sous le seuil de 85 mV /dec diminuant ainsi les valeurs obtenues par Halik et Klauk [72] [12].

Utilisation des SAMs avec des substrats souples

Kim et al.[76] ont quant à eux réussi à réaliser des transistors sur substrat souple en adaptant de l'oxyde de zirconium comme diélectrique de grille modifié par de l'octadecyltriméthoxysilane (OTMS). Ils ont obtenu une mobilité supérieure à 0.66 $cm^2/V.s$ et un rapport On/Off supérieur à 10^5 (Figure I.30).

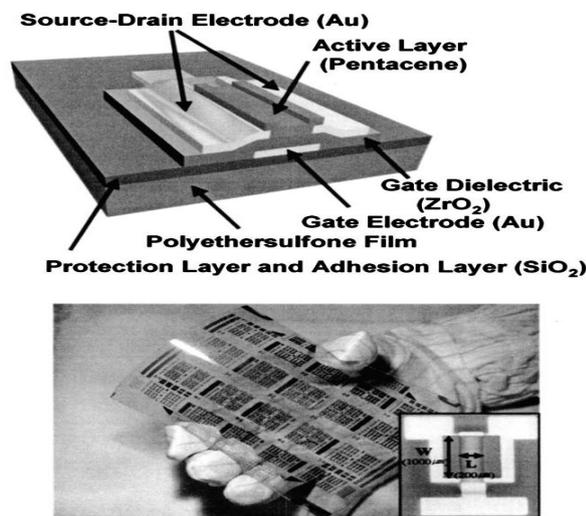


Figure I.30 : Structure 3D du transistor réalisé sur substrat souple et photographie.

I.8.2 Effet de l'état physique de l'interface sur le fonctionnement des OFETs

I.8.2.1 Etude de la rugosité de surface des polymères utilisés comme fonctionnalisation du diélectrique de grille

Différents groupes ont déposé des polymères à la tournette pour diminuer la valeur de la rugosité. Jin et al.[77] ont travaillé sur des substrats d'alumine sur lequel ils ont déposé à la tournette de la PMMA (poly(méthylméthacrylate)) avant un dépôt de pentacène.

L'étude AFM des surfaces d'oxyde a montré une diminution de la valeur moyenne de la rugosité (0.18 nm pour l'oxyde avec PMMA et 0.3 nm avec l'oxyde non traité). Ils ont pu obtenir une mobilité de $0.75 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ avec les OFETs dont l'oxyde a été traité avec de la PMMA.

Frisbie et al.[78] ont étudié l'évolution de la taille des grains sur différents substrats un oxyde non rugueux (2 \AA)(**A**), un oxyde dont ils ont modifié la rugosité par le biais d'un bâti STS (15 \AA)(**B**) ainsi qu'un oxyde rugueux(**C**) et non rugueux(**D**) sur lesquels du polystyrène a été déposé à la tournette (0.2 nm) (Figure I.31). Ils ont obtenu des valeurs de mobilité de $0.94 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ pour l'oxyde traité avec le polystyrène et $0.02 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ pour l'oxyde non traité.

Ils ont constaté que le dépôt de pentacène sur l'oxyde non rugueux(**A**) présentait des grains de forme dendritique correspondant à une croissance classique sur ce genre de surface. Les grains sur l'oxyde rugueux(**B**) présentaient quant à eux une taille beaucoup plus petite sans aucun domaine cristallin. Les deux derniers échantillons(**C**)(**D**) montraient une croissance proche de (**A**) avec quelques différences (taille des grains légèrement diminuée et moins dendritique).

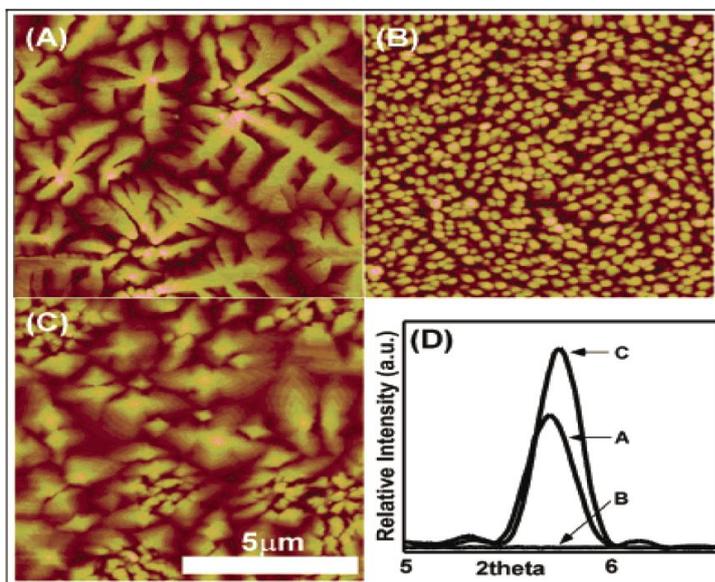


Figure I.31 : Images AFM d'un film de pentacène (350 \AA) déposé sur un oxyde non rugueux (**A**),un oxyde rugueux (**B**),un oxyde rugueux avec polystyrène (**C**). Spectres XRD correspondant aux films(**D**).

Les effets concernant les surfaces traitées en solution ne sont quant à eux pas encore bien compris. Siringhaus et al. [79] ont ainsi étudié la corrélation existant entre la rugosité et la mobilité des OFETs réalisés en solution (Figure I.32). En jouant sur la vitesse de séchage du solvant, il ont constaté une variation de la rugosité σ à la surface de leurs échantillons. La mobilité déterminée reste constante pour des valeurs de rugosité inférieures à un seuil critique. Pour des valeurs de rugosité supérieures à ce seuil, la valeur de la mobilité diminue de plusieurs ordres de grandeurs.

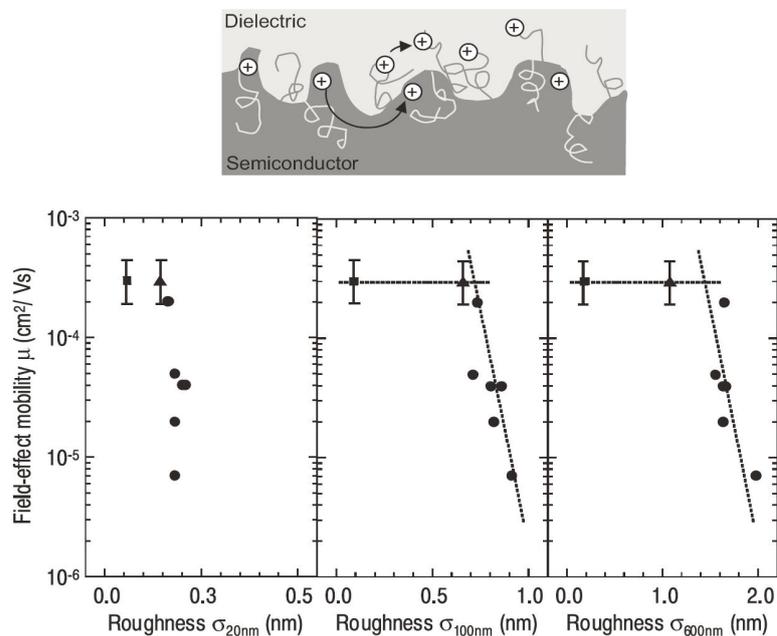


Figure I.32 : Valeurs de mobilité en fonction de différentes valeurs de rugosité de surface.

I.8.2.2 Etude de la rugosité de surface sur la taille des grains de pentacène

La rugosité de surface du diélectrique de grille est très importante car le dépôt des premières couches de pentacène sont importantes pour l'effet de champ. C'est pour cette raison qu'il est important, lorsqu'on évapore du semi-conducteur organique sur le diélectrique, de connaître les effets de rugosité de surface existant au sein de cette interface.

Cette rugosité peut être responsable de la non connexion des grains de pentacène entre eux et donc de la création de pièges d'interface.[80][72][28].

Heremans et al.[81] ont étudié l'influence de la rugosité sur la taille des grains de pentacène ainsi que sur la valeur de la mobilité issue des transistors associés. Ces résultats ont montré une nette réduction de la taille des grains de pentacène lorsque la rugosité de surface augmente (Figure I.33). L'explication provient de la réduction de la longueur de diffusion des molécules de pentacène ainsi qu'à une réduction de la barrière d'énergie lors du phénomène de nucléation. La mobilité a vu aussi sa valeur diminuer de $0.49 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ à $0.04 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ lorsque la rugosité de surface augmente de 1.7 à 92 Å.

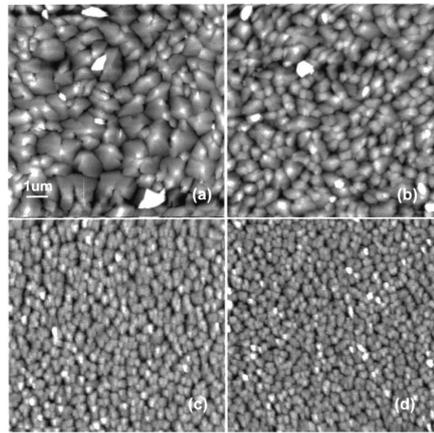


Figure I.33 : Images des grains de pentacène évaporés sur SiO_2 avec différentes valeurs de rugosités de surface (a) 1.7 Å (b) 7.6 Å et (c) 54 Å et (d) 70 Å.

Pour poursuivre cette étude Volkel et al.[82] ont montré qu'un diélectrique de grille de type Si_3N_4 possédant une valeur moyenne de rugosité de 0.5 nm donnait une faible valeur de mobilité de $0.025 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ alors que pour une surface moins rugueuse (valeur moyenne de 0.35 nm), la mobilité augmentait à des valeurs de 0.2 à $0.5 \text{ cm}^2/\text{V.s}$. Cette étude a montré que même si des films de pentacène déposés sur une surface rugueuse et des films évaporés à de basses températures de substrat présentaient des tailles de grains similaires, les propriétés de transport étaient différentes.

En effet, augmenter la rugosité de surface du diélectrique réduisait la mobilité des porteurs alors que diminuer la température du substrat lors du dépôt laisser percevoir plus de pièges en surface active.

I.9 Conclusion du chapitre

L'interface entre le semi-conducteur et le diélectrique de grille est un enjeu crucial pour la réalisation d'OFETs. Beaucoup d'études ont été menées pour tenter d'interpréter ces phénomènes d'interface en terme de dipôles, d'alignement des molécules entre elles, de rugosité de surface.

Une amélioration des caractéristiques est liée à cette "ingénierie" de surface mais les résultats obtenus sont toujours sujet à controverse notamment dans l'interprétation physique des phénomènes. L'objectif de ce travail de thèse couvre plusieurs aspects. L'un d'eux est la fabrication de transistors à couche active de pentacène dans le but de réaliser un dispositif reproductible servant de référence. Il sert à l'examen des paramètres intervenant dans le transport de charges. Le second aspect consiste à travailler sur la fonctionnalisation de l'oxyde de grille.

C'est pourquoi une partie du travail a été consacrée à l'amélioration de l'interface diélectrique de grille/pentacène par l'utilisation de SAMs de type $\sigma - \pi$ afin de pouvoir discerner les effets de surface des effets liés aux dipôles sur les paramètres transistors.

Chapitre II

Fonctionnalisation du diélectrique de grille par des Monocouches Auto-Assemblées

Le but de ce travail de thèse est l'amélioration de la qualité de l'interface diélectrique de grille/pentacène par l'utilisation de SAMs présentant certaines spécificités comme des terminaisons aromatiques précédées de chaînes alkyles trichlorosilanes. Nous avons pu travailler avec différentes molécules qui se greffaient soit en une seule étape soit en 3 étapes. Nous allons dans un premier temps décrire la fonctionnalisation chimique du diélectrique de grille et la synthèse chimique des SAMs puis dans un second temps, nous aborderons les méthodes d'analyse et de caractérisation de ces monocouches.

II.1 Fonctionnalisation du diélectrique de grille par des SAMs

Les monocouches terminées par des groupements conjugués que nous avons utilisé sont constituées d'une part d'une chaîne alkyle isolante (σ) de 11 carbones, et ensuite d'un groupement aromatique (π) conjugué comme le pyrène, le phenyl, le pentafluorophenyl...(Figure II.1).

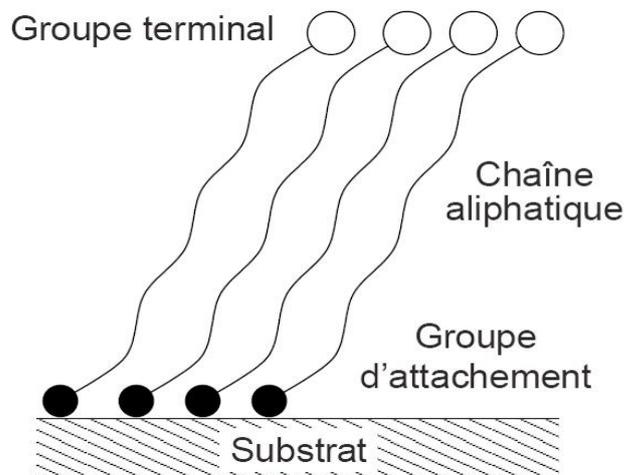


Figure II.1 : Représentation schématique d'une monocouche auto-assemblée et de ses constituants.

La molécule possède une extrémité hydrophile (trichlorosilane pour notre étude), capable de se greffer sur un oxyde de silicium. L'autre extrémité de cette molécule (un groupement aromatique) est hydrophobe. Ces deux extrémités de la molécule sont reliées par une chaîne alkyle, plus ou moins longues (de 3 carbones pour le groupement pentafluorophenyl à 18 carbones pour l'OTS). Ces chaînes interagissent entre elles par l'intermédiaire des forces de Van der Waals. Mais les interactions entre liaisons π (π stacking) sont également très présentes. En comparaison par rapport aux interactions de type Van der Waals, ces dernières sont parfois plus structurantes et jouent un rôle prépondérant dans l'organisation des monocouches [83] .

II.1.1 Les molécules utilisées

Les molécules $\sigma - \pi$ avec lesquelles nous avons travaillé ont fait l'objet de nombreux travaux dans notre groupe sur les études de SAMs et leurs caractérisations [84][85][86]. Nous avons donc adapté, dans un premier temps, le même dispositif de greffage en trois étapes [87]. Pour les molécules gréffées en trois étapes, nous avons travaillé essentiellement avec une chaîne de 11 carbones terminées par des groupements pyrène et benzène (Figure II.2)

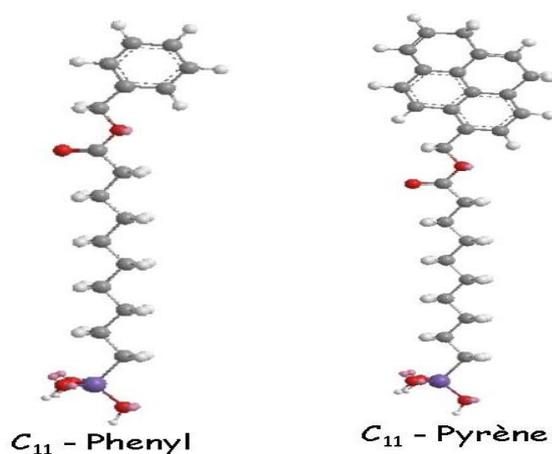


Figure II.2 : Représentation des molécules utilisées lors de la fonctionnalisation en 3 étapes.

Dans la deuxième partie de cette thèse, nous avons également travaillé sur des monocouches commerciales (Sigma-Aldrich[88]) caractérisées par des chaînes alkyles (σ) beaucoup plus courtes (3 à 4 carbones) déjà fonctionnalisées par des groupements aromatiques ce qui a permis de réaliser les greffages en une unique étape. Nous avons travaillé avec le pentafluorophenylpropyltrichlorosilane ($C_9H_6F_5Cl_3Si$) (Pentafluo), le 4-phenylbutyltrichlorosilane ($C_{10}H_{13}Cl_3Si$) (Phenyl) et l'octadecyltrichlorosilane ($C_{18}H_{37}Cl_3Si$) (OTS) (figure II.3).

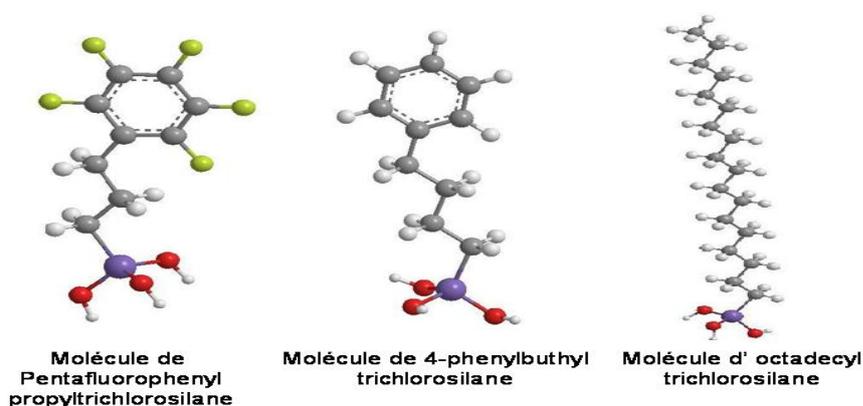


Figure II.3 : Représentation des molécules utilisées lors du greffage en 1 étape.

La réalisation des monocouches $\sigma - \pi$ repose sur un procédé de synthèse appelé silanisation. Cette méthode s'effectue en trois étapes et permet d'obtenir des films bien denses et ordonnés. Nous présentons tout d'abord cette méthode de dépôt puis nous détaillerons le protocole utilisé pour la terminaison de la SAM par des groupements aromatiques.

II.1.2 Principes et techniques expérimentales de la silanisation

Avant même toute réaction chimique, le nettoyage du substrat est une étape indispensable (Figure II.4). Tout le protocole défini dans ce qui suit est issu de la thèse de doctorat de JB Brozka[89].

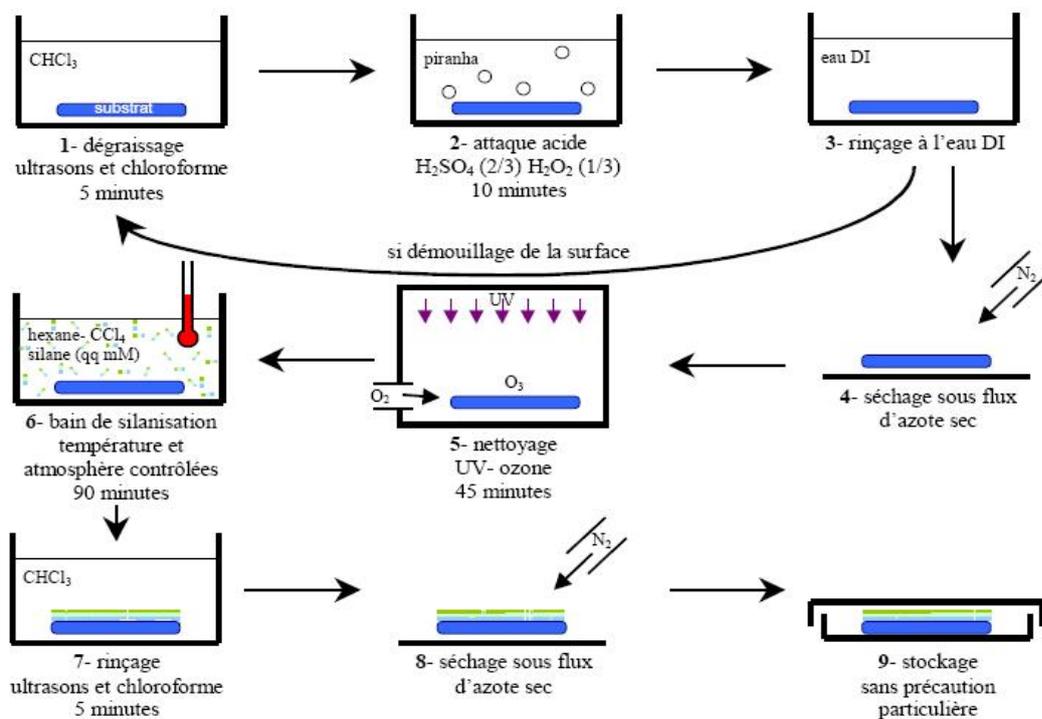


Figure II.4 : Présentation schématique de la silanisation. La synthèse des monocouches d'alkylsilanes se décompose en deux parties principales : le nettoyage du substrat (étapes 1 à 5) puis le dépôt (étape 6).

Le substrat est dégraissé dans un bain de chloroforme sous ultrasons pendant 5 minutes (1), puis plongé pendant au moins 10 minutes dans un mélange piranha (mélange de 1/3 de H_2O_2 avec 2/3 de H_2SO_4) qui élimine les impuretés organiques (2).

Ce mélange Piranha est extrêmement corrosif et peut réagir violemment avec des composés organiques. Il doit donc être manipulé avec précaution et en prenant les protections qui s'imposent (hotte, gant, blouse, lunette).

Ensuite, le substrat est rincé à l'eau désionisée (3), et est séché sous flux d'azote (4). Si durant le rinçage, le substrat démouille par endroit, la procédure est reprise à l'étape (1). Le nettoyage peut être complété par un nettoyage Plasma O_2 .

Par la suite, l'échantillon est placé durant 30 à 45 minutes, dans une enceinte sous flux d'oxygène, à quelques centimètres d'une source de rayonnement ultraviolette intense à deux longueurs d'ondes particulières, 185 nm et 254 nm qui créent par photodissociation, respectivement de l'ozone (O_3) et des atomes d'oxygènes très réactifs. Ces gaz viennent attaquer les contaminants organiques résiduels présents sur la surface (5).

Enfin, ce substrat est plongé dans une solution millimolaire d'alkyltrichlorosilane avec comme solvant un mélange de 70 % d'un alcane linéaire (n-hexane ou hexadécane) qui solubilise la chaîne alkyle, et de 30 % de tétrachlorure de carbone afin d'augmenter la solubilité des têtes $SiCl_3$, ceci pendant 1h30 sous atmosphère d'azote et à température contrôlée (6).

Après avoir laissé l'échantillon 1h30 dans le bain de silanisation, il est récupéré, puis rincé pendant 5 minutes dans du chloroforme sous ultrasons. Cette étape permet de retirer les molécules physisorbées sur la surface ne laissant que le film greffé (chimisorption) sur le substrat (7). Enfin, l'échantillon est séché sous flux d'azote sec (8).

La qualité du dépôt dépend de plusieurs facteurs : la présence d'eau dans le solvant[90], la préparation de la surface[91]. De plus, la température du bain doit être maintenue inférieure à une température dite critique[92], température qui est d'autant plus basse que la chaîne greffée est courte. Il apparaît en effet, que baisser la température et donc l'agitation thermique favorise l'auto-organisation des molécules, qui étant plus courtes, ont des interactions de Van der Waals entre elles moins importantes. Signalons que la réticulation entre les molécules peut se produire en même temps que le greffage covalent. De plus, les silanols ($SiOH$) des molécules ne peuvent pas tous réagir entre eux ou avec la surface.

La réaction de silanisation vient après le nettoyage du substrat et se réalise en 4 étapes d'après Brzoska et al.[87] (Figure II.5).

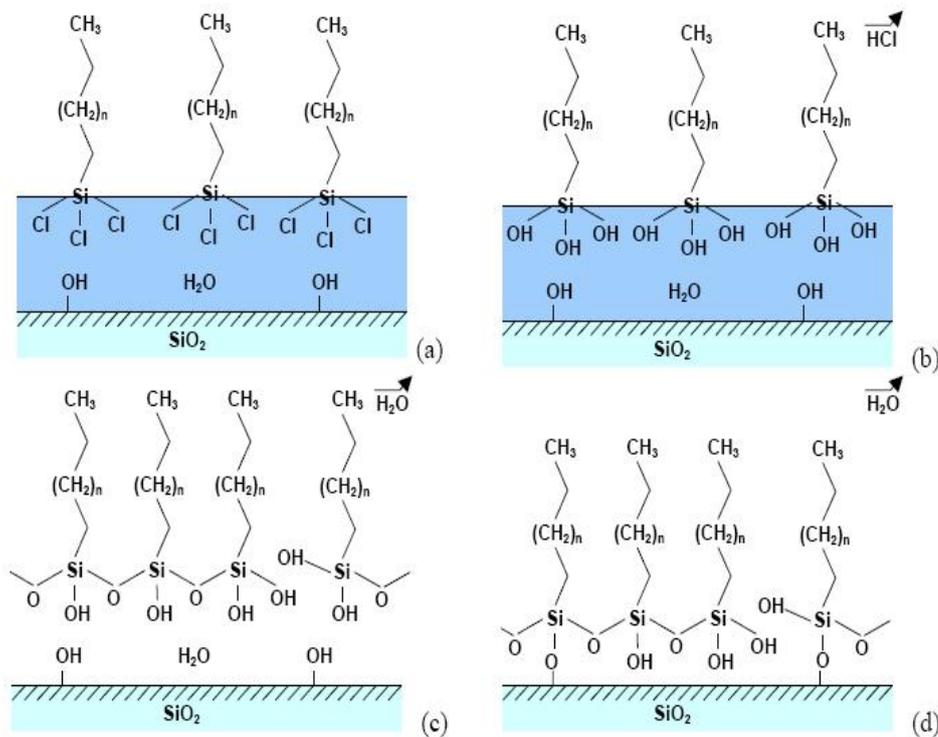


Figure II.5 : Les quatre étapes de la silanisation selon le modèle proposé par Brzoska et al.[87], **a)** la physisorption, **b)** l'hydrolyse, **c)** la réticulation et **d)** le greffage covalent.

Le substrat de silicium avec son oxyde natif est nettoyé soigneusement. La présence de groupements hydroxyles (OH) sur la surface la rend très hydrophile, ce qui explique la présence d'une fine couche d'eau (environ 10 Å) formée naturellement. Le substrat est plongé dans une solution organique millimolaire d'alkyltrichlorosilane[88].

La base hydrophile ($SiCl_3$) vient spontanément se placer dans la couche d'eau tandis que la chaîne alkyle hydrophobe, reste dans la solution organique. Il s'agit de la physisorption **(a)**.

Lorsque le groupement $SiCl_3$ rencontre la couche d'eau, il est hydrolysé pour former une tête trihydroxysilane très polaire. Cette étape, l'hydrolyse, s'accompagne d'un dégagement d'acide chlorhydrique (HCl) **(b)**.

La mobilité de la molécule sur la couche d'eau permet le rapprochement des molécules et la réaction de condensation entre molécules voisines.

Nous obtenons ainsi la formation de liaisons covalentes Si-O-Si (**c**), avec dégagement d'eau.

Un « tapis » moléculaire 2D est alors formé à la surface de l'eau. La même réaction se produit entre le substrat et le film formé. La monocouche est ainsi greffée par liaison covalente sur le substrat avec présence de défauts de structure (**d**).

II.1.3 Protocole de greffage de la chaîne alkyle σ

Afin d'obtenir une terminaison vinyle, nous avons utilisé pour ce faire une molécule de 10-undécényltrichlorosilane (UETS) ($CH_2 = CH - (CH_2)_n - SiCl_3$ avec $n=9$). Lors de la silanisation, le substrat est plongé dans une solution composée de 2/3 de n-hexane, 1/3 de tétrachlorure de carbone, et d'UETS à une concentration de $10^{-2}M$. La solution d'UETS doit être refroidie à environ $10^\circ C$, pour obtenir des monocouches bien denses et ordonnées selon Brzoska et al.[92]. Après deux heures en solution, l'échantillon est rincé sous chloroforme et ultrasons environ 5 minutes, puis séché sous jet d'azote sec.

Une fois la silanisation décrite précédemment réalisée, à la surface de l'oxyde de grille il y a la présence d'une monocouche bien dense et ordonnée terminée par des groupements vinyliques ($CH = CH_2$).

II.1.4 Modification de la terminaison de la SAM

Nous décrivons la modification de la terminaison de la SAM selon le schéma réactionnel suivant (Figure II.6) pour une SAM donnée :

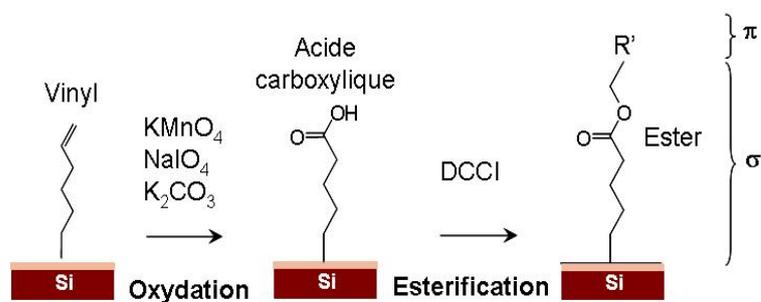


Figure II.6 : Protocole de synthèse des monocouches σ - π .

La deuxième étape, l'oxydation, conduit à une rupture de la double liaison sous l'effet d'agents oxydants afin de former un acide carboxylique (COOH)[93].

Pour cela, l'échantillon fraîchement silanisé, est placé dans une solution de 10 % de permanganate de potassium ($KMnO_4$) à 5mM, 10 % de periodate de sodium ($NaIO_4$) à 195 mM, de 10 % de carbonate de potassium (K_2CO_3) à 18 mM, et de 70 % d'eau DI pendant 24 heures. Pour le rinçage, l'échantillon est soumis successivement à une solution d'hydrogénosulfite de sodium ($NaHSO_3$) de 0,3M durant 5mn, d'eau DI, d'acide chlorhydrique (HCl) de 0,1M (quelques minutes) et pour terminer, rincé à l'eau DI (environ 5mn). L'échantillon est ensuite séché sous flux d'azote sec.

La troisième et dernière étape, l'estérification, consiste à accrocher les groupements conjugués. Cette estérification fait réagir l'acide carboxylique de la surface avec un alcool ($R'-OH$). L'alcool utilisé est primaire (la fonction alcool est attachée à un seul carbone), ce qui donne de meilleurs rendements : de l'ordre de 66 %[94].

Nous avons utilisé 2 alcools différents pour cette réaction : l'alcool benzylique (figure II.7) et le pyrène méthanol (figure II.8). Ces groupements π conjugués greffés sont des aromatiques et ont été choisis pour obtenir une SAM terminée par un groupement pyrène et benzène.



Figure II.7 : Alcool benzylique.

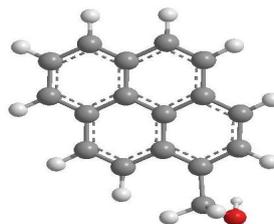


Figure II.8 : Pyrène méthanol..

Pour réaliser cette réaction, on place dans un bain de xylène (30 mL) l'alcool à une concentration $C = 10^{-2}M$ en présence d'un agent de couplage (2 g) de dicyclohexylcarbodiimide (DCCI). Dans le cas de l'alcool benzylique, ce dernier est utilisé comme solvant. La réaction est maintenue à température ambiante sous flux d'azote pendant 120 heures environ.

C'est une réaction extrêmement lente d'un point de vue cinétique mais nécessaire quand on veut modifier la terminaison de chaînes alkyles présentant un grand nombre de carbones. Cette synthèse débouche sur la formation de monocouches σ - π terminées par les groupements présentés précédemment (figure II.9 et figure II.10).



Figure II.9 : Chaîne alkyle de 11 carbones terminée par un groupement Phényl.



Figure II.10 : Chaîne alkyle de 11 carbones terminée par un groupement Pyrène.

II.2 Outils d'analyse des monocouches obtenues

Nous avons utilisé plusieurs méthodes d'analyse pour obtenir les informations concernant nos greffages et la qualité de nos films monomoléculaires. Certaines de ces méthodes viennent sonder les SAMs d'un point de vue macroscopique (détermination des énergies de surface ou la mesure de l'épaisseur de la couche par ellipsométrie). D'autres méthodes viennent sonder les matériaux à plus petite échelle. La mesure par la microscopie à sonde locale (AFM) nous donne la topographie aussi bien des SAMs que des films de pentacène qui seront évaporés au dessus des monocouches. L'ensemble de ces outils permet d'accéder à des informations précises (rugosité de surface, forme des grains de pentacène) sur les films étudiés. Nous présenterons dans cette partie les principaux équipements utilisés : la mesure d'énergie libre de surface, l'ellipsométrie ainsi que la microscopie à sonde locale.

II.2.1 Les énergies libres de surface

II.2.1.1 Rappels sur l'énergie libre de surface

Considérons l'interface entre deux milieux i et j caractérisée par une grandeur spécifique, sa tension interfaciale. La tension interfaciale représente physiquement les forces attractives intermoléculaires entre la surface solide et une phase liquide. Cette tension peut alors être décomposée en termes additifs, chaque terme représentant la contribution de l'interaction considérée. Pour les molécules du milieu i , qui sont à l'interface, l'environnement n'est pas le même que celui situé dans le volume. Par conséquent les interactions compensées en volume ne le sont plus à l'interface et l'existence de l'interface induit donc, une contribution spécifique à l'énergie libre du système. Afin de mesurer ces énergies, la méthode la plus simple consiste alors à déposer une goutte d'un liquide sur l'interface à étudier, et d'observer la goutte formée (Figure II.11).

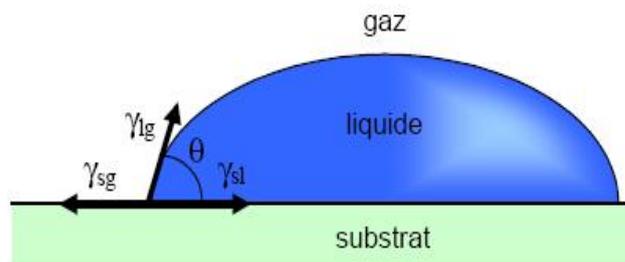


Figure II.11 : Tensions interfaciales provenant d'une goutte de liquide déposée sur une surface.

Cette goutte sur une surface fait apparaître trois tensions interfaciales différentes correspondant à trois interfaces différentes (substrat-gaz, liquide-substrat et liquide-gaz). D'autres interactions peuvent être prises en compte comme l'introduction d'une polarisation dans le liquide (de Debye), l'interaction hydrogène causée par une mise en commun d'un proton, ou encore l'interaction métallique due aux interactions entre les atomes ionisés et les électrons de conduction (cas par exemple du mercure).

Les tensions de surface de nombreux liquides peuvent être trouvées dans des handbooks[95] et dans le cas où le liquide serait de l'eau, la valeur de θ renseigne directement sur le caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface.

Pour une surface hydrophile, l'énergie du système est minimale pour le plus grand étalement possible de l'eau sur la surface. L'angle θ est petit, $\cos\theta$ tend vers 1 et le terme γ_{sl} est faible, c'est à dire qu'il faut assez peu d'énergie pour augmenter de l'aire de l'interface solide-liquide. Dans le cas d'une surface hydrophobe, il faut au contraire fournir un travail plus important, γ_{sl} est alors plus grand et on peut obtenir des $\cos\theta$ négatifs (pour θ supérieur à 90°).

Nous allons donc utiliser une méthode de mesure d'angle de contact avec de l'eau pour vérifier la qualité de nos monocouches.

II.2.1.2 Mesure de l'angle de contact des surfaces fonctionnalisées

C'est en 1920 que Sulman[96] introduisit la notion d'angle de contact en supposant que lorsqu'on dépose une goutte de liquide sur un solide sans rugosité, le comportement du couple liquide-solide serait défini par l'angle que fait la goutte avec la surface du solide. Pour mesurer cet angle, nous utilisons un goniomètre Digidrop de la société GBX (Figure II.12).

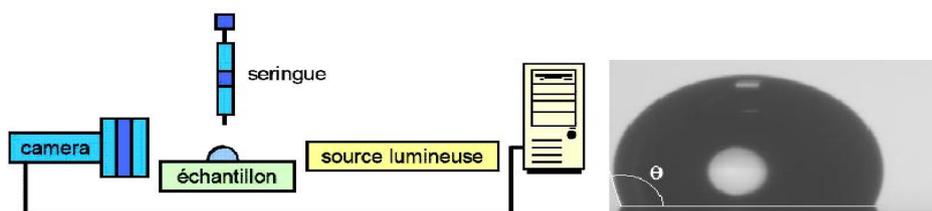


Figure II.12 : Dispositif expérimental (schéma et photographie) du dispositif permettant d'obtenir l'angle de contact.

La goutte (quelques dizaines de μL), posée sur le substrat par une seringue est éclairée sur le côté par un faisceau de lumière blanche. L'ombre de la goutte est recueillie par une camera CCD (Charge Coupled Device) et un logiciel de traitement d'images permet d'extraire l'angle. L'angle de contact dépend fortement de l'état de surface et de la présence éventuelle de contaminants, de la rugosité ainsi que l'hétérogénéité des constituants chimiques qui la composent [97]. En sondant la surface sur plusieurs angströms en profondeur, on constate que l'angle ne dépend pas uniquement du groupement chimique terminal, mais aussi des deuxièmes et troisièmes groupements terminant la molécule greffée[98].

Cette méthode présente donc l'avantage d'être reproductible non destructive et n'affecte pas le substrat à grande échelle. La valeur ainsi obtenue possède une faible incertitude, environ quelques degrés ($\pm 2^\circ$).

Dans le tableau II.1 ci dessous sont reportées les valeurs issues de la littérature et celles expérimentales pour les angles de contact des SAMs obtenus avec l'eau (θ_{H_2O}) :

SAMs	Pyrène/phenyl		Pentafluorophenyl		phenylbutyl		OTS	
	Littérature	Mesure	Littérature	Mesure	Littérature	Mesure	Littérature	Mesure
$\theta_{H_2O}(^\circ)$	75	74/73	100[93]	95	90[99]	85	110[100][101]	108

Table II.1 : Tableau de comparaison littérature-expérience pour les valeurs d'angles de contact obtenues lors des greffages des différentes SAMs.

Pour l'estérification avec les groupements pyrène et phenyl, l'angle de contact avec l'eau est toujours autour de la même valeur et ceci quel que soit le groupement greffé. La valeur moyenne de l'angle de contact pour une monocouche fonctionnalisée est de l'ordre de $\theta_{H_2O} = 75^\circ$ [84]. A titre indicatif, l'angle de contact pour une monocouche d'alkylthiol terminée phenyl vaut $\theta_{H_2O} = 85^\circ$ [102].

II.2.2 Mesure de l'épaisseur des monocouches par éllipsométrie

L'ellipsomètre est apparu en 1945 et permet de mesurer entre autre l'épaisseur de films très minces (quelques nanomètres). Une source laser hélium-néon, de longueur d'onde 632,8 nm, émet une lumière monochromatique non polarisée. Après polarisation, le faisceau de quelques mm^2 se réfléchit sur le substrat à analyser. La réflexion sur la monocouche transforme la polarisation plane en polarisation elliptique. Puis le compensateur convertit de nouveau le faisceau en polarisation plane, afin de pouvoir être étudié par l'analyseur. En effet, l'angle de l'analyseur et du polariseur permet de remonter à l'épaisseur du film. Lorsque l'on compare l'épaisseur du film mesuré avec la longueur de la molécule calculée issue du logiciel d'optimisation de la géométrie des molécules MOPAC de ChemOffice, nous pouvons alors déterminer si le film est composé plutôt de molécules verticales à la surface ou de molécules placées de manière désordonnée.

Le principe de base de l'ellipsomètre est présenté à la figure II.13.

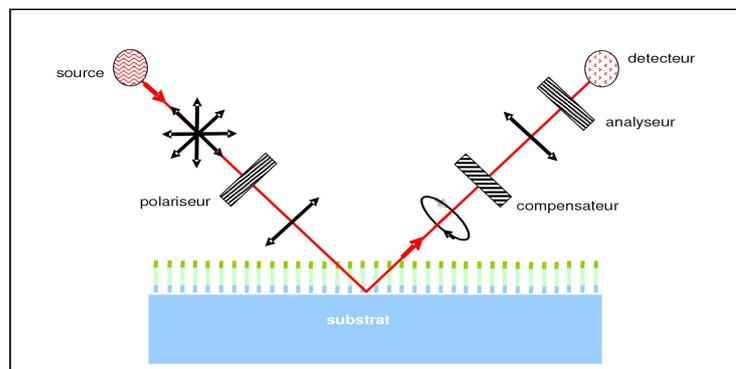


Figure II.13 : Schéma du principe de l'ellipsomètre.

Dans le tableau II.2 ci dessous sont reportées les valeurs théoriques et expérimentales des épaisseurs obtenues lors des greffages. Les incertitudes concernant les mesures sont $\pm 2 \text{ \AA}$

SAMs	Pyrène/Benzene		Pentafluorophenyl		phenylbutyl		OTS	
	Théorie	Mesure	Théorie	Mesure	Théorie	Mesure	Théorie	Mesure
Épaisseur (Å)	20	18.6/19	10	8.5	12	11	26	25

Table II.2 : Tableau de comparaison théorie-expérience pour les valeurs d'épaisseur obtenues lors des greffages des différentes SAMs.

Au vu des résultats issus de nos caractérisations, les greffages réalisés au cours de ce travail montrent une bonne compacité ainsi qu'une bonne homogénéité d'organisation des SAMs

II.2.3 Détermination de la valeur des dipôles des molécules

Le logiciel ChemOffice nous permet également d'effectuer des calculs sur les dipôles présents au sein des molécules. Nous pouvons alors établir l'orientation spatiale (détermination de l'axe) et la valeur du dipôle correspondant pour chaque molécule comme le montre le tableau II.3. Par convention nous considérons le dipôle orienté sur un axe perpendiculaire à la surface et son signe orienté selon cet axe.

Fonctionnalisations	Pyrène	Phenyl	Pentafluorophenyl	phenylbutyl	OTS
Moment Dipolaire μ_x (D)	0.150	- 0.099	-1,8	-0,3	0

Table II.3 : Tableau de valeurs des moments dipolaires et orientations pour les SAMs utilisées.

Ces données ne concerne qu'une molécule et en aucun cas la valeur du dipôle global représentant le tapis moléculaire sur la surface.

Ces valeurs vont nous servir par la suite à pourvoir remonter à la densité de charges présentes à l'interface entre le diélectrique de grille fonctionnalisé par ces SAMs et le pentacène.

II.2.4 La microscopie à champ proche : l'AFM (Atomic Force Microscopy)

II.2.4.1 La naissance de cette technique

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) [103][104]. 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. Comme le courant mesuré dépend de la distance entre la pointe et la surface de façon exponentielle, la résolution obtenue avec ce microscope est inférieure au nanomètre et permet alors l'étude de la topographie des surfaces à l'échelle atomique. Au-delà de la révolution que cette invention a provoquée dans le domaine de la microscopie et de la physique des surfaces, ce nouvel instrument a amené les bases pour le développement des microscopes à sondes locales. Ainsi, en 1986 apparaît le microscope à force atomique [105] ou "Atomic Force Microscope" (AFM) qui présente le grand avantage de pouvoir étudier également des matériaux isolants. De plus, les applications comme la lithographie AFM [106] dépassent le cadre de la simple imagerie topographique de surface.

La microscopie à force atomique permet, à l'échelle nanométrique, de sonder les propriétés mécaniques, électriques, magnétiques, électrostatiques d'une surface.

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

II.2.4.2 Principes de fonctionnement

Le schéma de principe d'un microscope à force atomique est représenté figure II.14 :

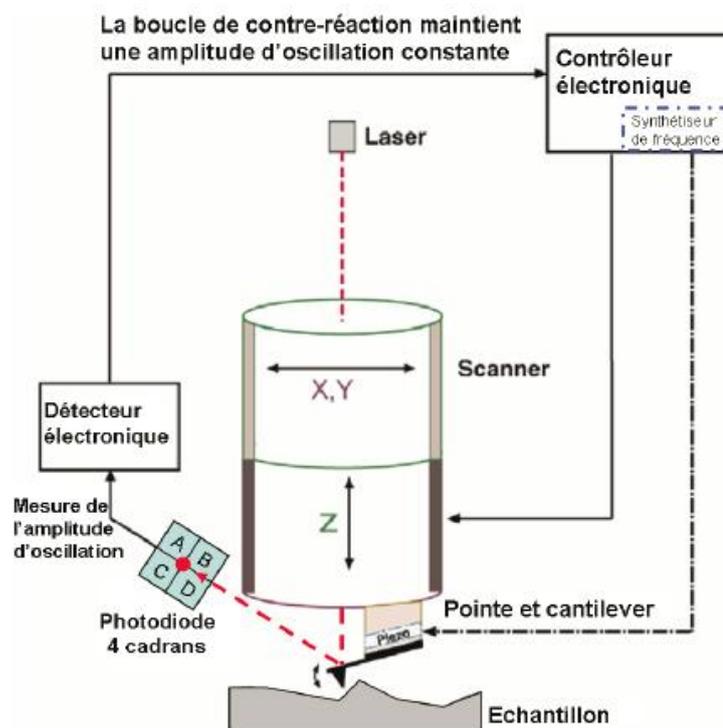


Figure II.14 : Schéma de principe d'un microscope à force atomique.

Un AFM est constitué d'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 3 directions.

Le coefficient de déformation d'une céramique piézo-électrique étant très faible (typiquement de l'ordre de 10 nm.V^{-1} , associées à un dispositif de commande ayant une résolution de l'ordre du mV), ces céramiques permettent d'obtenir une résolution de l'ordre du centième de nanomètre.

Les forces agissant entre la pointe et la surface, provoquent des déflexions du levier supportant la pointe dans la direction z , et sont enregistrées en fonction de la position en x et y .

La détection des déflexions du levier est assurée dans notre cas par une méthode optique (il existe d'autres systèmes de détection comme la piézo-résistivité ou le "tuning fork", mais ils sont moins utilisés).

En effet, un faisceau laser focalisé sur la face 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 déflexions et torsions du levier. Une boucle de contre-réaction permet d'annuler ces déflexions via une régulation de la position verticale de la pointe dans le but de ramener le faisceau au centre de la photodiode. L'image topographique de l'échantillon est alors donnée par une échelle de couleur, avec pour convention généralement d'avoir un creux représenté par une zone sombre, et une protubérance par une tache claire.

II.2.4.3 Les forces mises en jeu

Lorsque la sonde approche de la surface, les différentes forces rencontrées sont présentées en figure II.15. Parmi elles, trois forces vont intervenir fortement lors du fonctionnement de l'AFM pour l'observation de surfaces : les forces capillaires, les forces de Van der Waals et les forces de répulsion inter atomiques [107]

Les forces capillaires sont liées 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 attractives trouvent leur origine dans la tension superficielle du ménisque d'eau formé dans l'espace pointe-surface. Ces forces dix fois plus intenses que celles de Van der Waals, apparaissent quand la distance pointe-surface est comprise entre 10 et 200 nm. Les forces de Van der Waals apparaissent lorsque l'espace pointe-surface est de quelques nanomètres et produisent une faible interaction.

Elles sont attractives et trouvent leur origine dans les interactions dipôle-dipôle. Les forces de répulsion inter-atomique, dites aussi forces Coulombiennes, apparaissent pour de petites distances pointe - surface (inférieures au nanomètre).

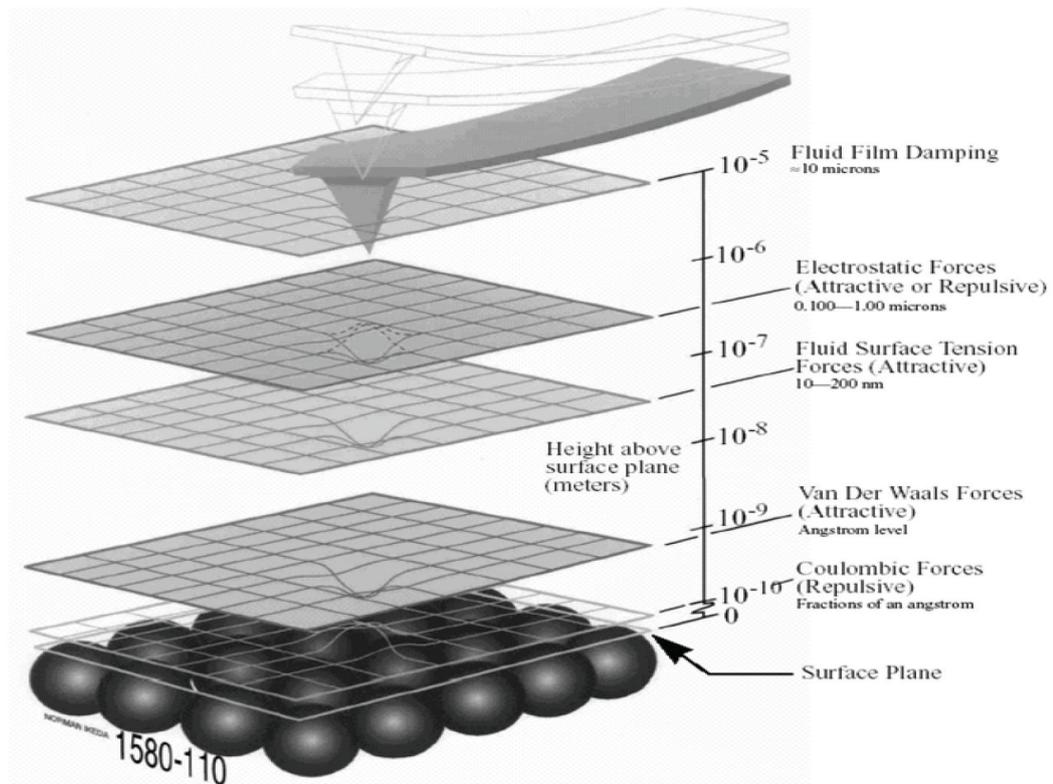


Figure II.15 : Représentation des différentes forces rencontrées par la sonde lorsqu'elle s'approche de la surface.

II.2.4.4 Les différents modes de fonctionnement

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. Sur certains échantillons, l'usure et les déformations engendrées par la pointe perturbent la qualité des images.

Ce mode est cependant facile à utiliser, rapide et il est souvent couplé à des mesures simultanées de frottement, d'adhérence ou de raideur de contact.

Le mode "Tapping"

C'est ce mode de fonctionnement qui nous a servi pour nos études.

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. Le fonctionnement dans ce mode est plus difficile à analyser que le précédent. Ici encore, on excite le cantilever au voisinage d'une fréquence de résonance et on suit, éventuellement avec une détection synchrone, la réponse du système. Ce mode est très utilisé pour connaître la topographie des échantillons. Les forces appliquées sur l'échantillon peuvent être très réduites et le temps de contact est très court. Ce mode n'induit pratiquement pas de forces de frottement sur l'échantillon. On évite ainsi les déformations de certains échantillons et l'usure toujours possible en mode contact. De plus, à cause de la brièveté du contact (inférieure à la microseconde), l'adhésion n'a pas le temps de se développer. Les dimensions du contact sont réduites même sur des échantillons très déformables, conférant à ce mode une bonne résolution latérale. 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.

Les différents régimes d'interaction entre la pointe et la surface sont représentés sur le schéma suivant (Figure II.16) :

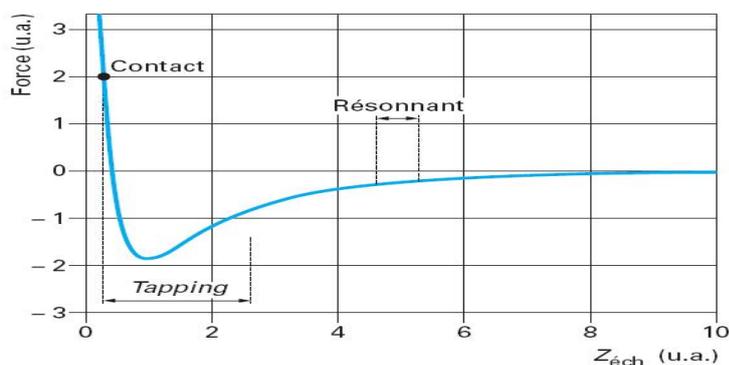


Figure II.16 : Courbe d'interaction pointe-surface : modes de l'AFM.

II.2.4.5 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 II.17).

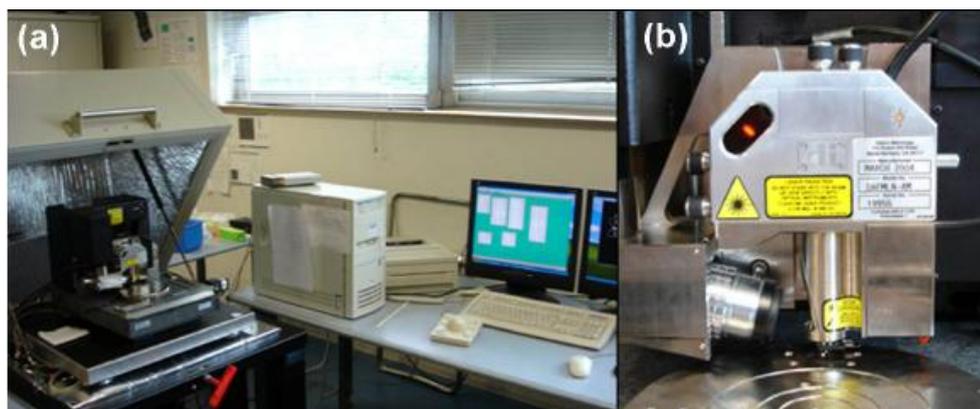


Figure II.17 : Photographie du Dimension 3100 (a). Vue du scanner (b).

Les tubes piézo-électriques déplacent la sonde AFM et non pas l'échantillon, ce qui présente l'avantage de pouvoir balayer des surfaces plus larges. En effet, les tubes en céramique piézo-électrique supportent mal la torsion et doivent par conséquent être peu chargés, ce qui est incompatible avec le balayage d'échantillons de grande taille. Avec ce système de balayage par la pointe, la taille maximale de surface scannée est de 100 par 100 μm^2 . Le scanner Z possède lui une course maximale de 7 μm environ. Le microscope est isolé des vibrations acoustiques (de l'ordre du kHz) et terrestres (de l'ordre du Hz) d'une part grâce à un caisson, et d'autre part à un marbre posé sur un gel de polymère, le tout monté sur une table à coussin d'air.

Enfin, la caméra optique, couplée à la platine de déplacement permettent de se positionner avec une précision de l'ordre du micron sur un échantillon.

II.2.4.6 Détermination de la rugosité de surface

Grâce à l'imagerie AFM, nous pouvons voir si la monocouche s'est déposée de manière homogène ou non sur la surface et ce, plus précisément qu'avec les mesures d'angle de contact et d'ellipsométrie. Les figures ci-dessous II.18 et II.19 montrent des images AFM de 1 μm x 1 μm . La rugosité RMS pour la fonctionnalisation pentafluorophenyl est de 0.34 nm et pour la monocouche phenylbutyl, la valeur est de 0.5 nm. Dans notre cas on remarque que les SAMs utilisées présentent des valeurs peu élevées laissant penser que la molécule adopte bien la forme du substrat.

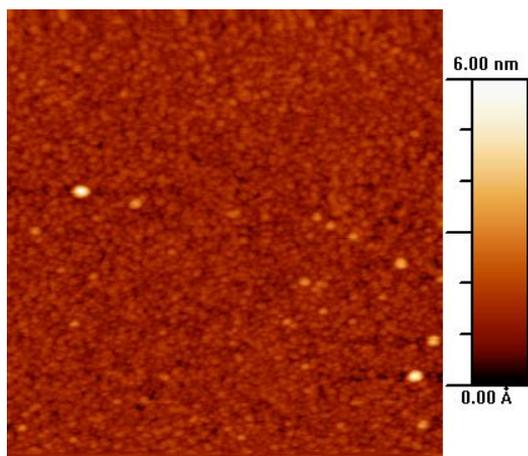


Figure II.18 : Rugosité d'une surface d'un oxyde fonctionnalisé par une SAM pentafuorophenyl.

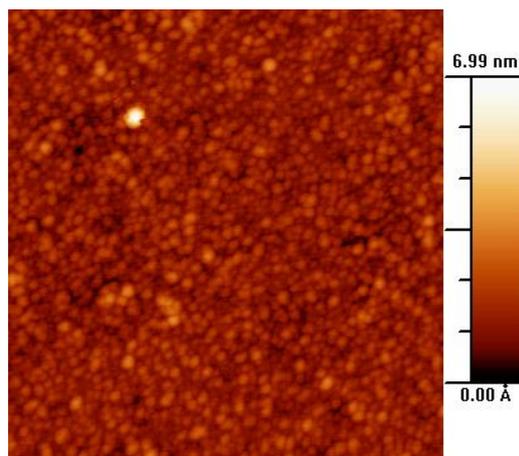


Figure II.19 : Rugosité d'une surface d'un oxyde fonctionnalisé par une SAM phenylbutyl.

Nous montrons également quelques images de greffage non réussis de ces mêmes monocouches II.20 et II.21.

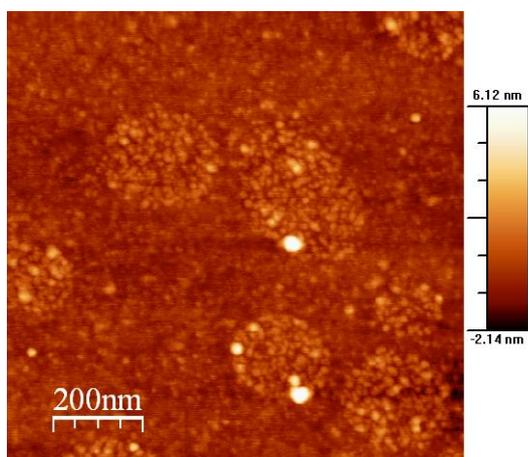


Figure II.20 : Rugosité d'une surface d'un oxyde mal fonctionnalisé par une SAM pentafuorophenyl.

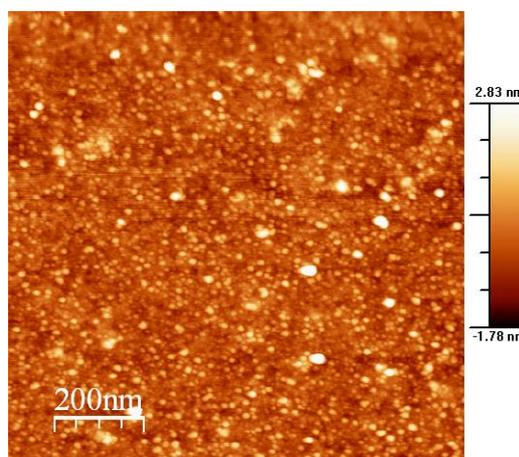


Figure II.21 : Rugosité d'une surface d'un oxyde mal fonctionnalisé par une SAM phenylbutyl.

La rugosité RMS pour la fonctionnalisation pentafuorophenyl est de 0.65 nm et pour la monocouche phenylbutyl de 0.8 nm. On constate la présence d'agrégats à la surface avec plusieurs points qui apparaissent comme très hauts à l'image. Cette augmentation de la rugosité peut provenir de résidus chimiques lors du greffage. Ces dépôts de polluants rendent la surface non uniforme et induit du désordre au sein de la monocouche

II.3 Conclusion du chapitre

Nous venons de présenter les différentes méthodes expérimentales auxquelles nous avons recouru pour modifier chimiquement la surface de nos diélectriques de grille avec par exemple des SAMS terminées pyrène, benzène ou des terminaisons pentafluorées. Nous avons également caractérisé ces molécules.

Grâce à ces mesures nous avons pu accéder à la qualité des films réalisés lors des greffages (par ellipsométrie et mesure d'angle de contact) et nous avons démontré que ces greffages ont réussi.

Nous allons détailler dans le chapitre suivant la réalisation des OFETS avec des oxydes fonctionnalisés et non fonctionnalisés.

Chapitre III

Réalisation des OFETs

Après avoir réalisé la fonctionnalisation du diélectrique de grille par des monocouches auto-assemblées, nous allons présenter les techniques expérimentales qui nous ont permis la fabrication des dispositifs. Nous avons réalisé au cours de ce travail des transistors en structure Bottom-Contact (BC) et Top-Contact (TC) sur des substrats en silicium. Pour la configuration Top-Contact, nous avons essentiellement utilisé des masques mécaniques et pour la configuration bottom-contact, nous avons utilisé les procédés de lithographie optique. Ce sont les descriptions des réalisations source et drain dans ces deux configurations qui vont être abordées au début de ce chapitre. Nous décrirons ensuite la réalisation du dépôt de la couche active de pentacène utilisée dans le cadre de l'ensemble de notre étude.

III.1 Réalisation des contacts source et drain

Pour la réalisation de nos dispositifs, nous avons travaillé avec des substrats de type n. La croissance de l'oxyde de grille a été réalisée au sein de notre centrale de technologie. Après une montée en température réalisée sous flux de N_2 avec un débit de 2L/min, les substrats ont subi une oxydation sous O_2 avec un débit de 2L/min à 1100°C pendant 2H15. Un recuit est effectué par la suite pendant 30 minutes sous N_2 à raison de 2L/min. Les épaisseurs obtenues sont de l'ordre de 2000 Å.

III.1.1 La métallisation

La métallisation est un procédé qui consiste à déposer de manière contrôlée un métal ou un alliage. 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 III.1).

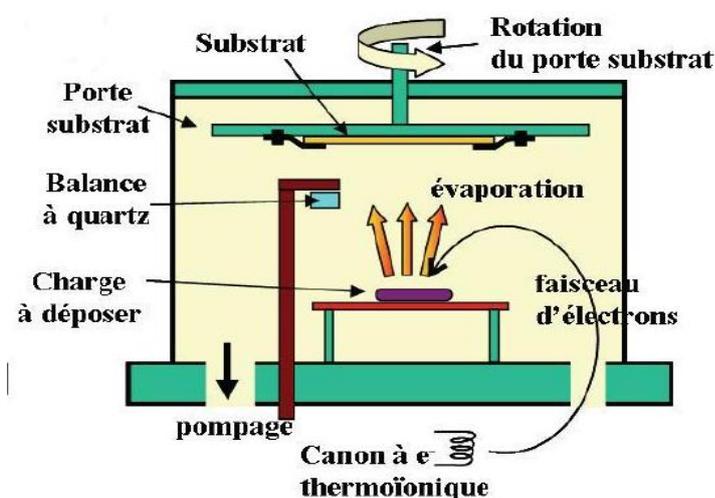


Figure III.1 : Schéma de principe d'un bâti de métallisation par évaporation sous vide.

Dans notre cas, le métal à déposer est rendu dans sa phase liquide par bombardement électronique. Des électrons sont émis par effet thermo-électronique 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.

De plus, afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées (très faible variation d'épaisseur), le substrat tourne en permanence. Le bâti utilisé pour cette étude est un modèle PLASSYS MEB 550 S dont la photographie est présentée en figure III.2. 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.



Figure III.2 : Photographie du bâti de métallisation par évaporation.

III.1.2 Configuration Bottom-contact

Pour cette configuration, nous avons créé un masque avec le logiciel WaveMaker que nous avons fabriqué au sein de la centrale technologique de l'IEMN. Nous mettons ici un schéma du masque utilisé pour nos OFETs. Elle représente les électrodes de type linéaires et interdigitées (Figure III.3).

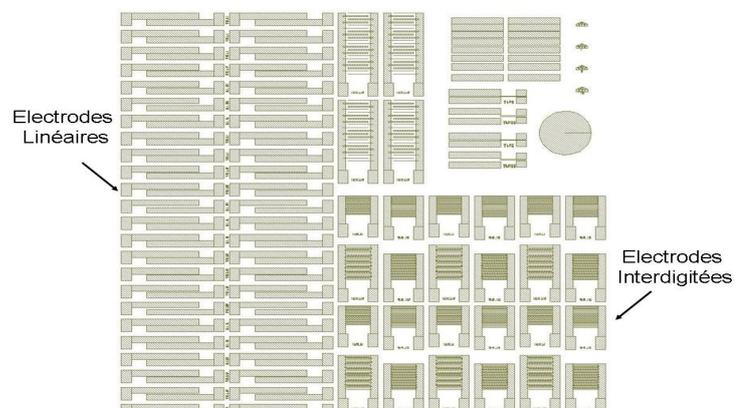


Figure III.3 : Schéma du masque réalisé pour nos OFETs.

Les contacts de source et drain dans cette configuration (Figure III.4), sont réalisés par lithographie UV avec la technique du lift-off.

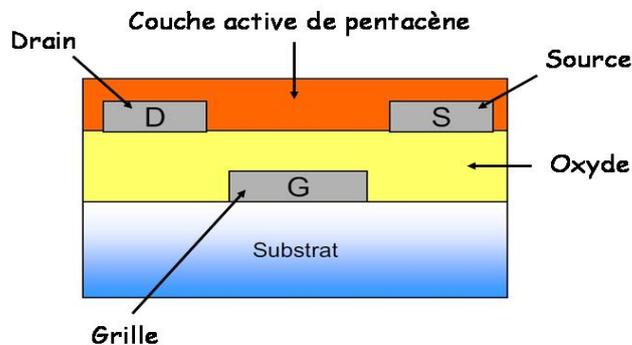


Figure III.4 : Structure d'un transistor en configuration Bottom Contact.

Pour venir par la suite lithographier ces motifs sur l'oxyde, nous utilisons une méthode de lithographie optique (Figure III.5).

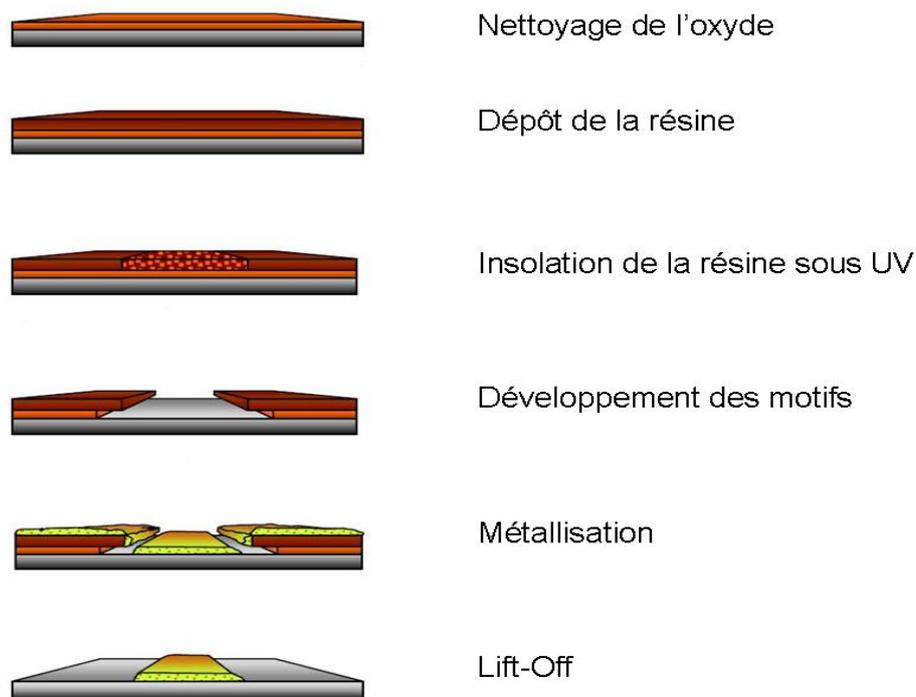


Figure III.5 : Protocole de lithographie optique.

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 une accélération de 1000 tr/min, une vitesse de 2000 tr/min et un temps de centrifugation de 20 secondes. Cette étape est suivie d'un recuit à 110°C pendant 1 minute. L'oxyde est par la suite insolé sous UV pendant 3 secondes puis de nouveau placé à un recuit de 110°C pendant 1 minute pour durcir la résine. L'étape suivante est le développement des motifs insolés. On trempe le substrat pendant 35 secondes dans une solution contenant du développeur (AZ 326 MIF) puis dans de l'eau DI pendant 15 secondes pour arrêter le développement. Cette étape est très critique pour éviter la sur-gravure. Lorsque cette étape est terminée, la wafer est mis à métalliser avec le dépôt d'une couche d'accrochage en Titane (3nm) puis le dépôt d'or (70 nm). La dernière étape consiste à décoller le métal en dehors des motifs insérés (Lift-Off). Pour ce faire, on place le wafer dans une solution de remover PG à 62°C sous une agitation de 300 tr/min pendant 6 heures. Au bout de ce lapse de temps, on rince à l'acétone et l'alcool isopropylique pendant 5 minutes puis on sèche sous azote.

Grâce à cette technologie nous avons pu travailler avec une large gamme de largeur de grille avec un L_g allant de 1 à 50 μm pour une longueur de canal de 1000 μm .

Les figures suivantes III.6 et III.7 illustrent les électrodes obtenues après l'étape du Lift-Off.

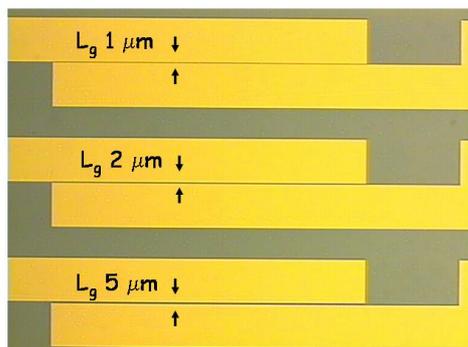


Figure III.6 : Image d'électrodes linéaires après Lift-Off (L_g de 1, 2 et 5 μm).

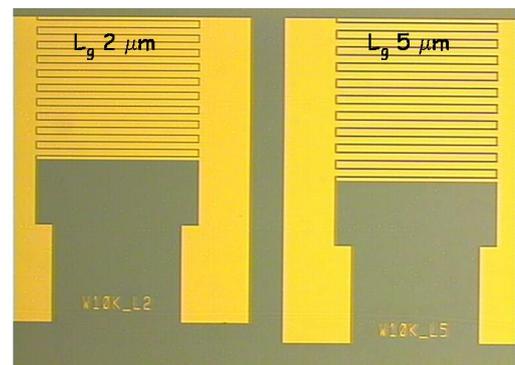


Figure III.7 : Image d'électrodes interdigitées après Lift-Off (L_g de 2 et 5 μm).

Nous précisons que le greffage des SAMs se réalise sur l'oxyde dans le canal des transistors. Afin d'établir la qualité du greffage réalisé, nous avons effectué des mesures d'angle de contact et d'ellipsométrie sur l'oxyde entre les différents motifs d'électrodes mais également avec des morceaux d'oxyde natif mis en solution avec les oxydes à greffer.

III.1.3 Configuration Top-contact

Dans le cas de la structure TC, les plots de source et drain sont déposés en dernière étape, après le dépôt du semi conducteur organique comme nous l'avons explicité au chapitre I. Le substrat de silicium sert à la fois de support mécanique et de contact de grille. L'oxyde sert à la fois de diélectrique de grille (Figure III.8).

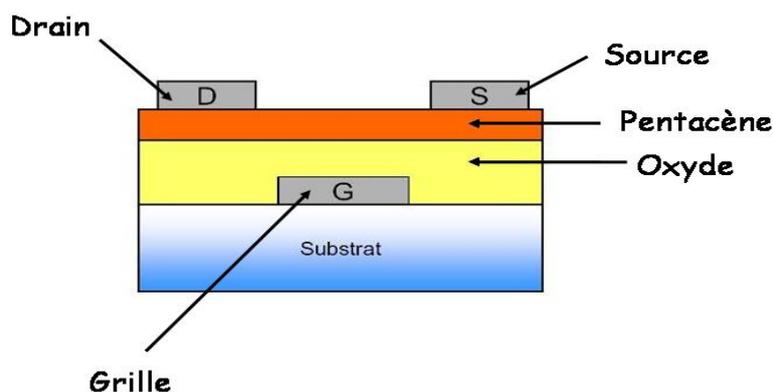


Figure III.8 : Structure d'un transistor en configuration Top Contact.

Pour cette configuration, les électrodes de source et drain sont évaporées à travers un masque mécanique comme le montre la figure III.9. Les films de matériau organique étant fragiles et sensibles aux solvants et aux résines, on ne peut pas utiliser les différents traitements chimiques liés à la lithographie sur la couche organique. Pour cette raison, le masque est mis en contact avec le film organique et les électrodes sont réalisées à partir d'or (épaisseur 1500 Å) déposé dans un bâti de métallisation. Lorsque l'on retire le masque, les électrodes sont déposées sur le film d'où le terme d'électrodes Top Contact. Cette structure ne nécessite que des étapes technologiques très simples sans aucune lithographie et offre un grand nombre de transistors à tester.

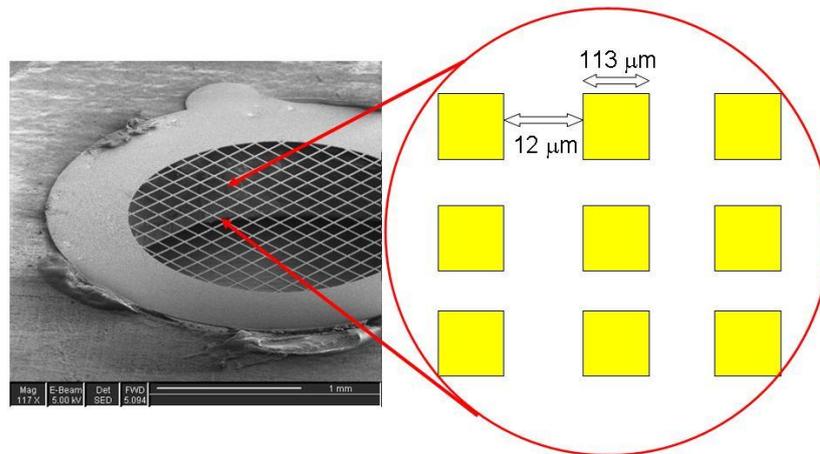


Figure III.9 : Image MEB et schéma d'un masque mécanique.

Cependant cette dernière possède certains inconvénients. D'une part, la résolution du masque mécanique. En effet la largeur de canal L_g avec laquelle nous avons travaillé est de $12 \mu m$ et la longueur de canal W de $113 \mu m$. Des masques peuvent être fabriqués avec des L_g de 400 nm en utilisant un masque réalisé par masqueur spécial[108]. Cependant, le design de ces masques est très complexe et les masques réalisés sont fragiles et rend leur utilisation difficile. D'autre part, l'alignement avec des éventuels repères préalables sur le substrat est impossible.

III.2 Réalisation des dépôts de pentacène sur les SAMs

III.2.1 Procédure de dépôt

Les dépôts des petites molécules 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 $0.1 \text{ ppm } O_2$ et H_2O). Les sources sont toutes indépendantes et permettent le dépôt successif de différents matériaux organiques dans un même "run" si besoin. 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 2.10^{-6} Torr est atteint. Le chauffage des sources à effet Joule est assuré par des alimentations continues stabilisées afin de contrôler précisément la vitesse de dépôt.

Ainsi pour optimiser le processus et éviter toute pollution, chaque matériau organique dispose d'un creuset qui lui est exclusivement attribué. Une balance à quartz mesure les vitesses et épaisseurs déposées (Figure III.10).

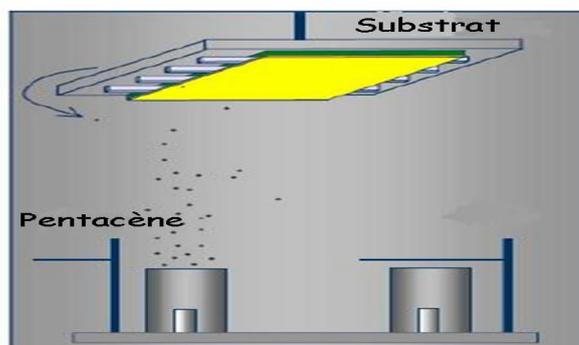


Figure III.10 : Principe d'évaporation du pentacène.

Pour un meilleur contrôle de la vitesse des dépôts des matériaux organiques, une rampe de montée en température lente (40 minutes pour passer de l'ambiante à 90°C) est nécessaire. Nous avons toujours imposé des vitesses de dépôts comprises entre $5 \cdot 10^{-2}$ et $0,1 \text{ \AA/s}$ pour favoriser l'organisation des molécules entre elles[109][110]. Un porte échantillon en inox, à l'intérieur duquel sont placées deux cartouches chauffantes permet de modifier la température du substrat pendant l'évaporation (Figure III.11).



Figure III.11 : Photographie intérieure du bâti d'évaporation organique.

Quatre échantillons (3 monocouches différentes et une référence) de 39 mm x 39 mm peuvent être ainsi placés dans le bâti, et portés à la température désirée pendant l'évaporation. Nous avons donc pu travailler avec des températures de substrat de 25°C, 45°C et 60°C. Nous précisons que nous avons travaillé avec deux types de pentacène selon la configuration étudiée. Pour la configuration Top Contact, nous avons utilisé un pentacène dont la pureté était égale à 98 % (Sigma-Aldrich [88]). Pour la configuration Bottom Contact, nous avons évaporé un pentacène 5 fois sublimé dont la pureté était supérieure à 99 % (Polysis [111]).

III.3 Mesures électriques des composants

Les mesures électriques 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). 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 caractéristiques de sortie $I_d(V_d)$ et de transfert $I_d(V_g)$ en balayage aller-retour de transistor avec choix du pas de mesure et du temps entre chaque pas de mesure et ce avec une station sous pointes SÜSS Microtec.

Cette station est reliée notamment à un analyseur de paramètres Agilent 4155 et l'ensemble est piloté sous un environnement Labview par connexion GPIB comme le montre les photos III.12 et III.13 .



Figure III.12 : Vue d'ensemble du banc de mesures électriques (a).



Figure III.13 : Vue de la station sous pointes (b).

III.4 Protocole expérimental des mesures électriques

Nous définissons ici le protocole qui nous a servi pour réaliser nos caractérisations électriques.

Pour la configuration Top Contact, lors des mesures de caractéristiques de sorties, nous avons effectué nos mesures en simple balayage pour une tension V_d allant de 0 à -40 V en appliquant une tension de grille V_g allant de 0 à -40 V. Pour les mesures de caractéristiques de transfert, nous avons balayé la tension de grille de -40 à 40 V à une tension de drain de -40 V.

Pour la configuration Bottom Contact, nous avons étudié nos dispositifs en réalisant nos caractéristiques de sorties en appliquant une tension V_d allant de 0 à -20 V en appliquant une tension de grille V_g allant de 0 à -20 V. Nos caractéristiques de transfert ont été déterminées en simple balayage en mesurant V_g de -40 V à 40 V pour des tensions V_d de -20 V. Nos mesures d'hystérésis ont été étudiées en double balayage en appliquant une tension V_d de -20 V.

Tout ce protocole est résumé dans le tableau III.1 suivant :

Configuration	Caractéristiques de Sorties	Caractéristiques de transfert	Mesures Hystérésis
Top Contact	$V_d = 0 \text{ à } -40 \text{ V}$ $V_g = 0 \text{ à } -40 \text{ V}$	$V_g = -40 \text{ à } 40 \text{ V}$ @ $V_d = -40 \text{ V}$	
Bottom Contact	$V_d = 0 \text{ à } -20 \text{ V}$ $V_g = 0 \text{ à } -20 \text{ V}$	$V_g = -40 \text{ à } 40 \text{ V}$ @ $V_d = -20 \text{ V}$	$V_g = -40 \text{ à } 40 \text{ V}$ @ $V_d = -20 \text{ V}$

Table III.1 : Protocole de mesures électriques.

III.5 Conclusion du chapitre

Nous venons de montrer comment les films peuvent être déposés et comment nous pouvons caractériser électriquement les dispositifs ainsi élaborés. Grâce à ces mesures nous pouvons accéder à la connaissance des performances des transistors et aussi implicitement à leurs paramètres.

Nous pouvons observer l'influence des molécules utilisées sur les caractéristiques, statuer sur la qualité de l'interface et connaître l'aspect du film de pentacène évaporé.

L'ensemble des résultats obtenus par ces mesures électriques font l'objet du chapitre suivant.

Chapitre IV

Caractérisations des dispositifs réalisés et interprétations des résultats

Dans cette première partie (correspondant d'un point de vue chronologique au début de la thèse), nous présentons l'étude en configuration "Top Contact" de transistors en pentacène avec différentes fonctionnalisations de diélectriques de grille avec les molécules présentées précédemment au chapitre II (Figure IV.1).

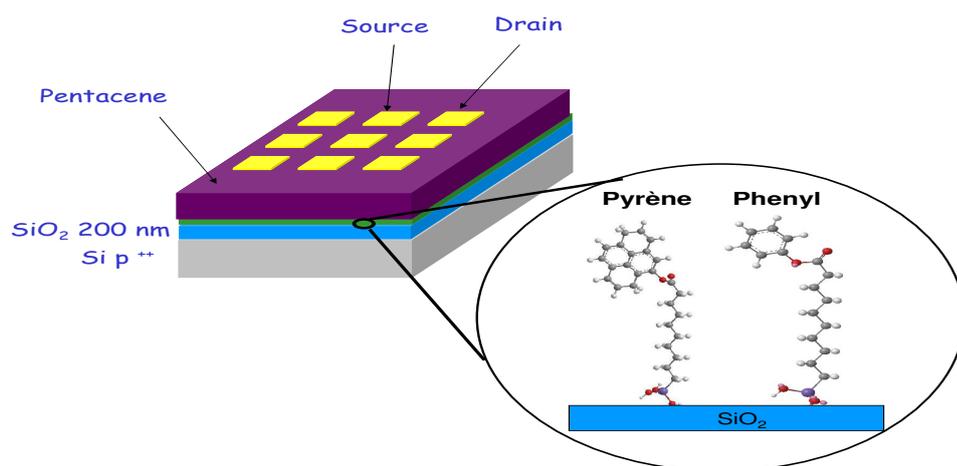


Figure IV.1 : OFET en configuration Top Contact avec fonctionnalisation du diélectrique de grille.

Nous nous sommes intéressés dans un premier temps aux molécules gréffées en trois étapes sur une chaîne alkyle composée de 11 carbones dont la terminaison a été modifiée avec des groupements π délocalisés. Les dispositifs réalisés possèdent des épaisseurs de pentacène de l'ordre de 250 à 280 Å. Les électrodes supérieures d'or (1500 Å) sont évaporées pour permettre des mesures sous pointes. Nous avons étudié les performances de ces transistors, ainsi que la morphologie et l'organisation de la couche de pentacène sur ces différentes fonctionnalisations.

IV.1 OFETs réalisés en configuration Top Contact

IV.1.1 Résultats pour la fonctionnalisation Pyrène

IV.1.1.1 Mesures I(V)

Les figures suivantes IV.2 et IV.3 représentent un exemple typique de caractéristiques de sortie et de transfert de transistors obtenus.

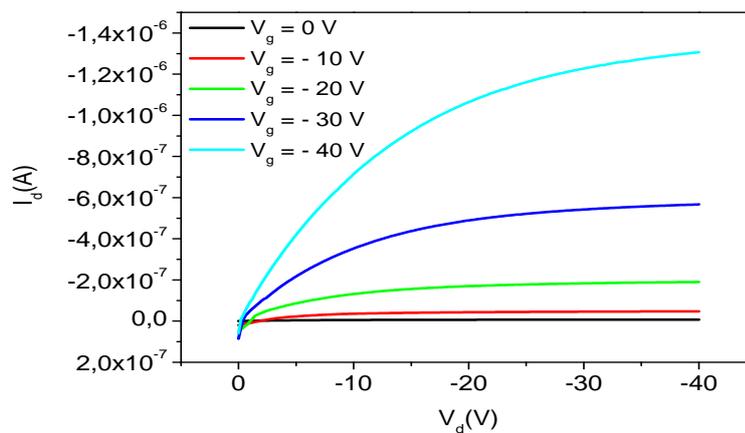


Figure IV.2 : Caractéristiques de sortie avec diélectrique fonctionnalisé pyrène ($T_{Substrat} = 25^\circ\text{C}$).

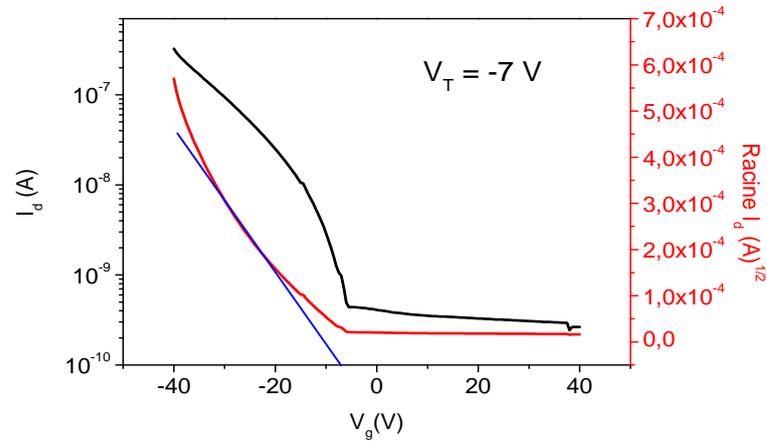


Figure IV.3 : Caractéristiques de transfert avec diélectrique fonctionnalisé pyrène ($T_{Substrat} = 25^{\circ}\text{C}$).

Dans le cadre de cette étude, une comparaison a été également effectuée avec un oxyde non fonctionnalisé ayant servi de référence. Les résultats en terme de caractéristiques de sortie (Figure IV.4) et de transfert (Figure IV.5) sont les suivants.

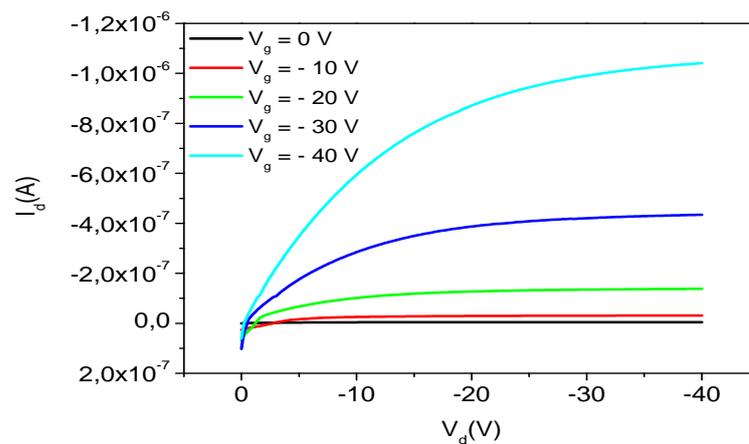


Figure IV.4 : Caractéristiques transistor avec un diélectrique non fonctionnalisé ($T_{Substrat} = 25^{\circ}\text{C}$).

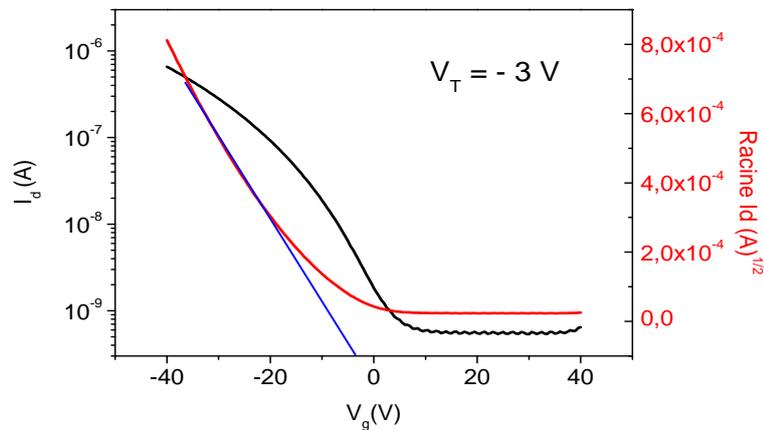


Figure IV.5 : Caractéristiques de transfert avec un diélectrique non fonctionnalisé ($T_{Substrat} = 25^{\circ}\text{C}$).

On note que les deux dispositifs présentent un régime linéaire et un régime saturé. Le courant ohmique est très faible et le dispositif avec l'oxyde fonctionnalisé pyrène montre un courant de drain maximal (à $V_g = V_d = -40\text{ V}$) de $1.4\ \mu\text{A}$ contre $1.2\ \mu\text{A}$ pour le transistor avec oxyde non fonctionnalisé. On constate que la tension seuil est plus élevée pour l'oxyde fonctionnalisé ($V_T = -7\text{ V}$) par rapport à l'oxyde non fonctionnalisé ($V_T = -3\text{ V}$).

Pour l'étude des paramètres transistors comme la mobilité, la tension seuil, les variations des valeurs observées entre les différents échantillons nous ont amené à réaliser une étude statistique. Cette étude porte sur 10 transistors par plaquette sur 5 évaporations présentées soit 50 échantillons pour l'oxyde et 50 échantillons fonctionnalisation pyrène pris de manière aléatoire.

IV.1.1.2 Etude des paramètres

Pour les mobilités, nous les avons déterminé en régime saturé pour une valeur de $V_d = -40\text{ V}$. Nous avons représenté sur le graphique suivant (Figure IV.6) la statistique concernant la valeur de la mobilité obtenue pour la fonctionnalisation pyrène ainsi que la statistique pour la valeur de la mobilité pour un oxyde non fonctionnalisé.

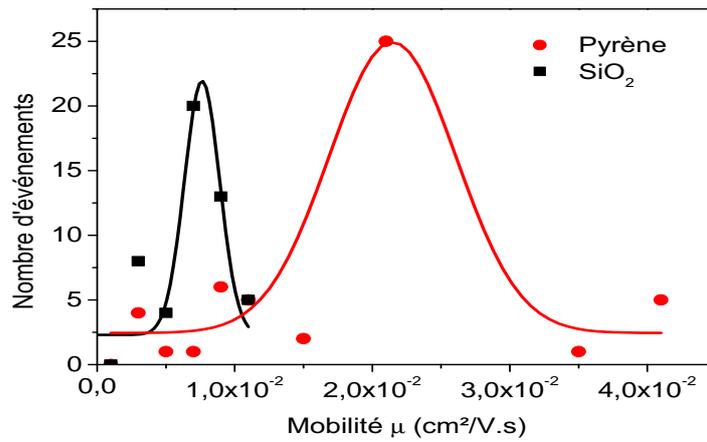


Figure IV.6 : Statistique sur les valeurs de mobilité avec le diélectrique fonctionnalisé par un groupement pyrène. Comparaison avec un oxyde nu.

La valeur moyenne de la mobilité se situe autour de $2,2 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{V.s}$ pour l'oxyde de grille fonctionnalisé pyrène alors que pour l'oxyde non fonctionnalisé cette valeur se situe autour $8 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{V.s}$ et ce pour un grand nombre de transistors testés.

De même nous avons réalisé cette même étude statistique pour la tension seuil pour l'oxyde fonctionnalisé et pour l'oxyde non fonctionnalisé (Figure IV.7) :

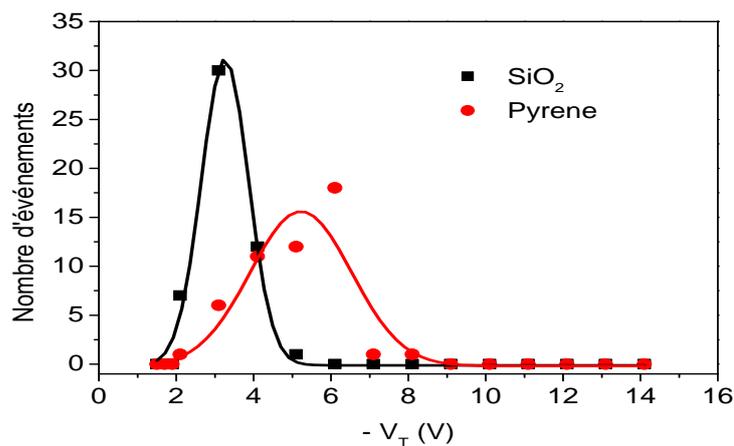


Figure IV.7 : Statistique les valeurs de tension seuil V_T avec le diélectrique fonctionnalisé par un groupement pyrène. Comparaison avec l'oxyde nu.

Les tensions de seuil sont un peu plus élevées quand l'oxyde est fonctionnalisé. En effet la valeur moyenne de la tension seuil V_T pour l'oxyde fonctionnalisé pyrène est de - 5.5 V. Pour le second dispositif, cette valeur est d'environ - 3.2 V.

IV.1.1.3 Croissance du pentacène sur la fonctionnalisation pyrène

Les figures IV.8 et IV.9 montrent des images AFM de films de pentacène déposés sur une fonctionnalisation pyrène (gauche) et un oxyde non fonctionnalisé (droite).

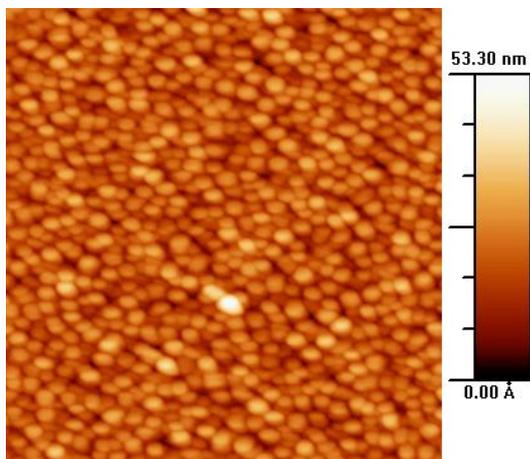


Figure IV.8 : Image AFM de $5 \mu m \times 5 \mu m$ de pentacène évaporé sur une fonctionnalisation pyrène.

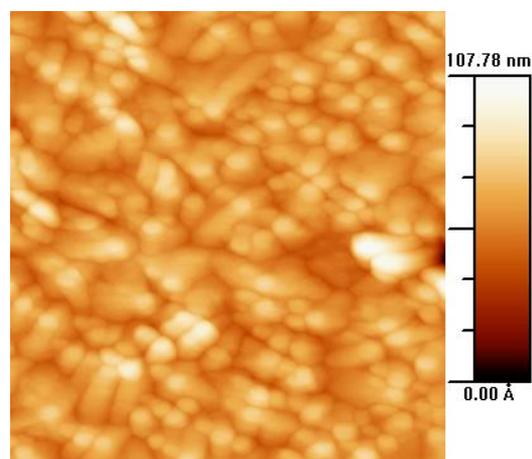


Figure IV.9 : Image AFM de $5 \mu m \times 5 \mu m$ de pentacène évaporé sur un oxyde non fonctionnalisé.

Le dépôt présente des îlots de petite taille avec une dimension de 240 à 250 nm pour l'image IV.8 et de 700 nm à $1.5 \mu m$ pour l'image IV.9. Les molécules de pentacène se déposent donc sur l'oxyde fonctionnalisé en de très nombreux et petits grains.

IV.1.1.4 Interprétations sur l'influence de la fonctionnalisation pyrène sur les caractéristiques transistors

Les transistors à couche active de pentacène avec un diélectrique de grille fonctionnalisé par un groupement pyrène fonctionnent à des tensions plus élevées (Valeur moyenne de $V_T = - 5.5$ V) par rapport aux transistors avec oxyde non traité (Valeur moyenne de $V_T = - 3.2$ V).

Des études ont montré [112][113][114] que les porteurs de charges peuvent être piégés dans des défauts en surface plus nombreux dans le cas de l'oxyde nu que dans le cas de l'oxyde fonctionnalisé. La densité de pièges est supérieure à la densité de charges injectées quand le niveau d'injection est faible. Si ce niveau d'injection augmente alors le canal de conduction se crée. La fonctionnalisation permet de minimiser ces pièges de surface (cette densité sera calculée par la suite). On constate également une grande dispersion des valeurs de tension seuil avec la fonctionnalisation pyrène, ce qui peut être analysé comme un apport de charges induites par la monocouche.

En terme de rapport $\frac{I_{on}}{I_{off}}$, les courants I_{off} sont diminués avec la fonctionnalisation pyrène (Figure IV.10). Si l'on reprend les caractéristiques de transfert des transistors, on constate que le courant I_{on} est à la même valeur pour l'oxyde fonctionnalisé et non fonctionnalisé mais le courant I_{off} est plus important.

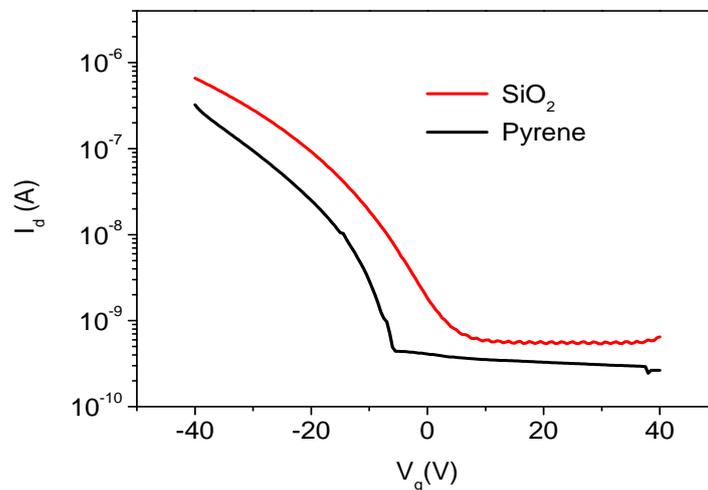


Figure IV.10 : Caractéristiques de transfert de deux transistors avec oxyde de grille fonctionnalisé pyrène (noir) et oxyde non fonctionnalisé (rouge).

Leurs mobilités sont également améliorées ($2.2 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{V.s}$ contre $8 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{V.s}$). Lorsque l'on étudie la morphologie du film de pentacène sur la fonctionnalisation, il croît sous formes de petits grains avec de faibles distances les séparant alors que le film laisse apparaître de plus grands espaces entre les grains sur l'oxyde non traité. Dans le cas de certains traitements de surface, notamment avec de l'OTS (octadecyltrichlorosilane), des études [68] ont montré que la surface devient très hydrophobe ($\theta_{H_2O}=110^\circ$) et la mobilité des porteurs de charge est encore améliorée avec des grains plus petits que sur la surface non traitée tout comme notre cas où la taille des grains est plus faible sur un oxyde fonctionnalisé.

IV.1.2 Résultats pour la fonctionnalisation Phenyle

IV.1.2.1 Mesures I(V)

Les figures suivantes IV.11 et IV.12 représentent un exemple typique de caractéristiques de sortie et de transfert de transistors obtenus.

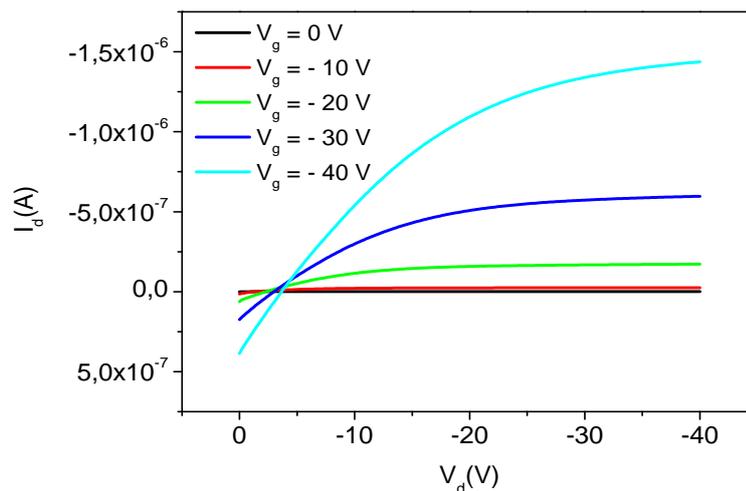


Figure IV.11 : Caractéristiques de sortie avec diélectrique fonctionnalisé phényle ($T_{Substrat} = 25^\circ\text{C}$).

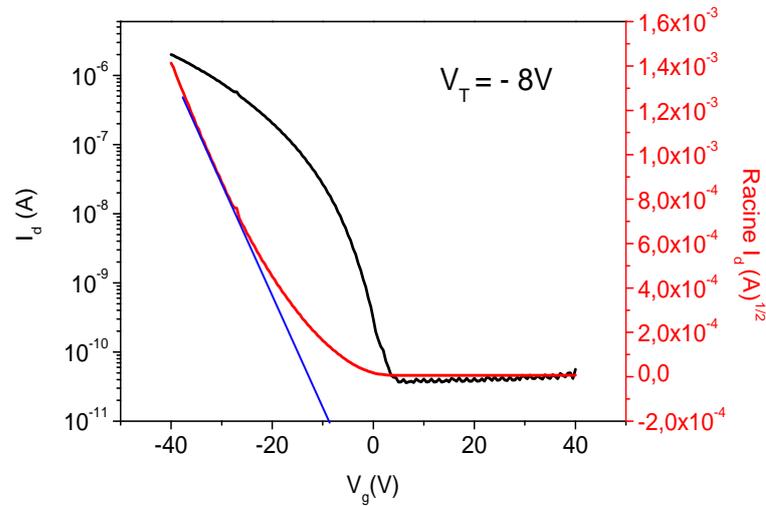


Figure IV.12 : Caractéristiques de transfert avec diélectrique fonctionnalisé phenyl ($T_{Substrat} = 25^{\circ}\text{C}$).

(Nous ne les remettons pas ici mais les courbes présentées pour l'oxyde non fonctionnalisé sont illustrées précédemment.)

Le dispositif présente un régime linéaire et un régime saturé. Le dispositif avec l'oxyde fonctionnalisé phenyl montre un courant de $1,5 \mu\text{A}$ (à $V_g = V_d = -40 \text{ V}$). On constate que la tension seuil est encore une fois plus élevée (-8 V) que l'oxyde non fonctionnalisé. On remarque également que le dispositif avec l'oxyde fonctionnalisé présente plus de courant de fuites en régime linéaire.

Tout comme pour l'étude sur la fonctionnalisation pyrène des paramètres transistors comme la mobilité, la tension seuil, nous avons réalisé un étude statistique.

IV.1.2.2 Etude des paramètres

Les mobilités ont été déterminées en régime saturé pour une valeur de $V_d = -40\text{V}$.

Nous avons représenté sur les graphes suivants la statistique sur 50 échantillons concernant la valeur de la mobilité obtenue pour la fonctionnalisation phenyl (Figure IV.13) ainsi que la statistique sur la tension seuil (Figure IV.14).

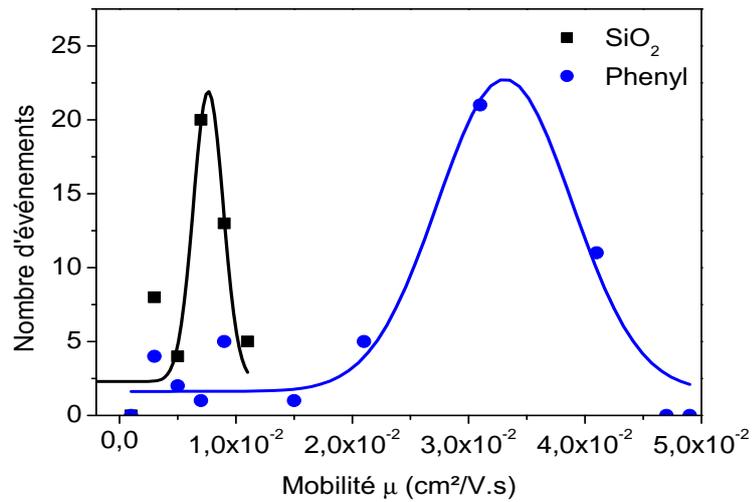


Figure IV.13 : Statistique sur les valeurs de mobilité avec le diélectrique fonctionnalisé par un groupement phenyl. Comparaison avec un oxyde nu.

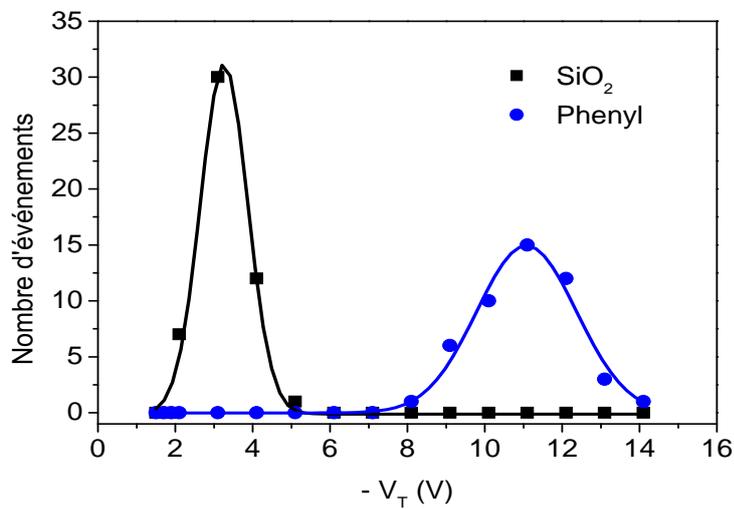


Figure IV.14 : Statistique sur les valeurs de tension seuil V_T avec le diélectrique fonctionnalisé par un groupement phenyl. Comparaison avec un oxyde nu.

Les valeurs présentées ici sont tirées d'échantillons réalisés durant les mêmes évaporation de pentacène.

La valeur moyenne de la mobilité se situe autour de $3 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{V.s}$ pour l'oxyde de grille fonctionnalisé phenyl alors que pour l'oxyde non fonctionnalisé cette valeur se situe entre $8 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{V.s}$ et ce pour un grand nombre de transistors testés (une dizaine au total comme pour la fonctionnalisation par un groupement pyrène).

Concernant les tensions seuil V_T , la valeur moyenne pour l'oxyde fonctionnalisé phenyl se situe autour de - 11.5 V ce qui est encore plus élevé que la valeur pour la fonctionnalisation pyrène (- 5.5 V).

IV.1.2.3 Croissance du pentacène sur la fonctionnalisation phenyl

Les figures IV.15 et IV.16 montrent des images AFM de films de pentacène déposés sur une fonctionnalisation benzène (gauche) et un oxyde non fonctionnalisé (droite).

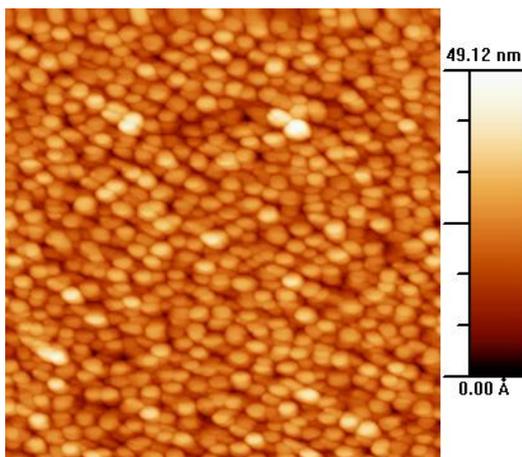


Figure IV.15 : Image AFM de $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ de pentacène évaporé sur une fonctionnalisation benzène.

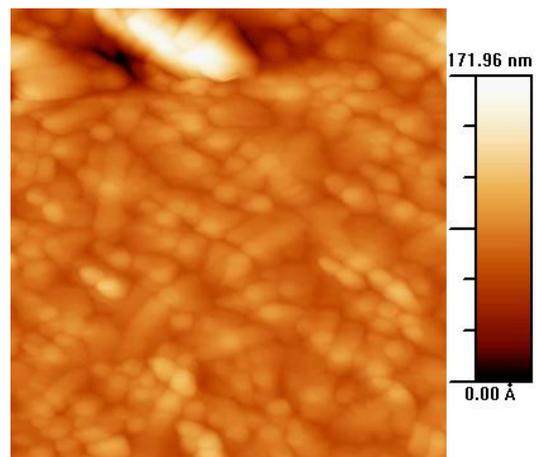


Figure IV.16 : Image AFM de $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ de pentacène évaporé sur un oxyde non fonctionnalisé.

Le dépôt présente toujours des îlots de petite taille avec une dimension de 250 à 260 nm pour l'image IV.15 et de 700 nm à $2 \mu\text{m}$ pour l'image IV.16. Les molécules de pentacène se déposent donc sur l'oxyde fonctionnalisé en de très nombreux et petits grains.

On constate toujours la présence de zones d'espaces intergrains plus nombreuses sur l'oxyde non fonctionnalisé par rapport à l'oxyde où un traitement chimique de surface préalable a été réalisé.

IV.1.2.4 Interprétations sur l'influence de la fonctionnalisation phenyl sur les caractéristiques transistors

Concernant les effets de courants de fuite présents au sein des caractéristiques de sortie des transistors, ils peuvent être liés à la succession de traitements chimiques subits par les échantillons pour ce type de greffage de molécules [115].

Les transistors à couche active de pentacène avec un diélectrique de grille fonctionnalisé par un groupement phenyl fonctionnent à des tensions plus élevées (Valeur moyenne de $V_T = -11.5$ V) par rapport aux transistors avec oxyde non traité (Valeur moyenne de $V_T = -3.2$ V). Tout comme pour la fonctionnalisation pyrène, on remarque une grande dispersion des valeurs de tension seuil pour l'oxyde fonctionnalisé phenyl.

En terme de rapport $\frac{I_{on}}{I_{off}}$, les courants I_{off} sont améliorés avec la fonctionnalisation pyrène (Figure IV.17). Concernant les caractéristiques de transfert des transistors, on constate que le courant I_{on} est amélioré pour l'oxyde fonctionnalisé et le courant I_{off} a quant à lui diminué.

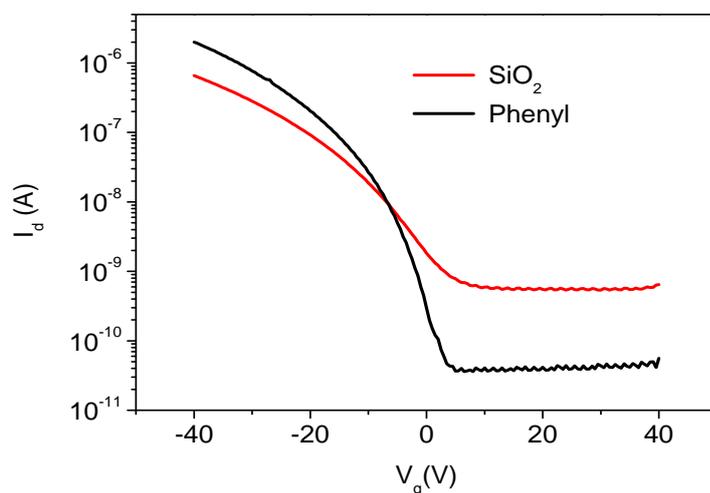


Figure IV.17 : Caractéristiques de transfert de deux transistors avec oxyde de grille fonctionnalisé phenyl (noir) et oxyde non fonctionnalisé (rouge).

Leurs mobilités sont également améliorées ($3 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{V.s}$ contre $8 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{V.s}$). Tout comme pour la fonctionnalisation pyrène, le film de pentacène croît sous forme de petits grains bien connectés entre eux.

IV.1.2.5 Discussion sur la densité surfacique de pièges des OFETs

Nous avons constaté que nos tensions de seuil étaient fortement négatives par rapport à celle de l'oxyde non traité

Cette différence a déjà été étudiée dans la littérature par McDowell et al.[13]. Dans cette étude, ils ont travaillé avec une SAM à terminaison anthracène et leurs caractéristiques ont donné des V_T décalées vers les tensions négatives. L'explication viendrait de la diminution de la densité de pièges à l'interface diélectrique de grille/pentacène.

On considère le décalage en tension seuil ΔV_T représenté par la différence entre la valeur moyenne de la tension seuil de l'oxyde fonctionnalisé (pyrène et phenyl) et celle de l'oxyde non fonctionnalisé. D'après Mc Dowell et al, il est possible de calculer une densité surfacique de pièges par la relation suivante [116] :

$$N_{\text{piéges}} = \frac{C_{ox} |\Delta V_T|}{q} \quad (15)$$

Pour nos dispositifs, en utilisant l'équation (15), nous obtenons des valeurs de ΔV_T de - 2.3 V pour la SAM terminée pyrène et - 8.3 V pour la SAM terminée phenyl. Ce qui nous donne des densités surfaciques de pièges de $N_{\text{Pyrène}} = 1.8 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ et $N_{\text{Phenyl}} = 6,4 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$.

Toujours dans cette étude, ils ont pu déterminer une densité de pièges maximale définie selon la relation suivante :

$$N_{\text{piéges}}^{\text{max}} = \left(\frac{qS \log(e)}{kT} - 1 \right) \frac{C_{ox}}{q} \quad (16)$$

Sur la courbe IV.18, sont représentées les pentes sous le seuil S pour les différentes fonctionnalisations. Les valeurs moyennes établies par la statistique sont 6 V/dec pour l'oxyde fonctionnalisé phenyl, 6,25 V pour la terminaison pyrène et 6.75 V pour l'oxyde non traité.

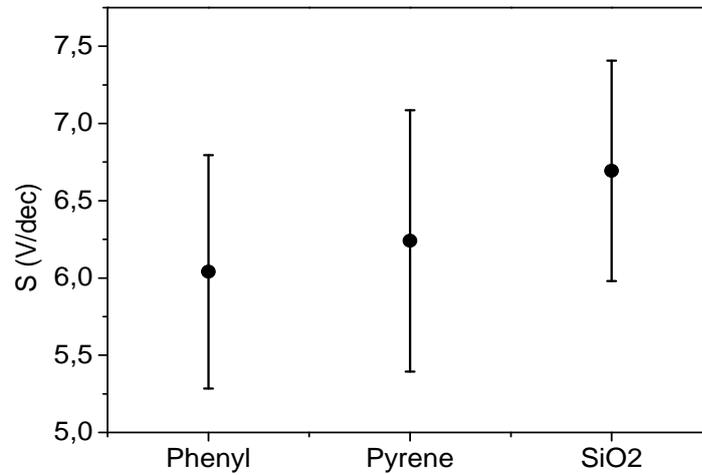


Figure IV.18 : Variation de S en fonction des fonctionnalisations en configuration TC.

Par ce calcul, on obtient $N_{phenyl}^{max} = 7,8 \times 10^{12} cm^{-2}$, $N_{pyrène}^{max} = 8 \times 10^{12} cm^{-2}$ et $N_{oxyde}^{max} = 8,5 \times 10^{12} cm^{-2}$.

La pente sous le seuil est généralement liée aux états d'interfaces entre l'oxyde et le semiconducteur. Le fait que la densité de pièges maximale ne soit pas modifiée pour les deux fonctionnalisations et pour l'oxyde montrent que les états d'interfaces ne sont pas modifiés par les SAMs. Les décalages en tension seuil visibles pour les terminaisons pyrène et phenyl sont de ce fait liés aux charges introduites par les défauts structuraux des monocouches.

IV.1.3 Bilan sur les OFETs réalisés en configuration Top Contact

Cette première partie constitue une étude de groupements de type $\sigma - \pi$ (une chaîne alkyle de 11 carbones dont la terminaison a été modifiée par des groupements pyrène et benzène) gréffés en plusieurs étapes et de leur influence sur les paramètres et les performances des OFETs en configuration Top Contact. Ces travaux représentent l'étude des tous premiers OFETS réalisés en début de cette thèse concernant l'amélioration de l'interface entre le diélectrique de grille et la couche active.

Ces transistors fonctionnent à des tensions de l'ordre de - 6.5 à - 11.5 V et présentent des mobilités de 2×10^{-2} à $3 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{V.s}$. Les rapports On/Off sont également améliorés avec l'utilisation des SAMs, d'une part par une diminution du courant I_{off} pour la terminaison phenyl et pyrène et d'autre part, par l'augmentation du courant I_{on} pour la terminaison phenyl (Figure IV.19).

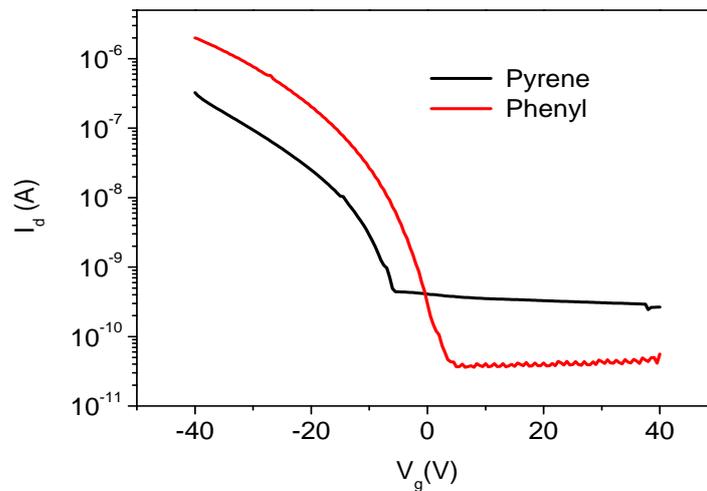


Figure IV.19 : Comparaison des caractéristiques de transfert pour les deux SAMs.

Néanmoins, ce type de configuration présente quelques inconvénients. D'une part, l'utilisation de masque mécanique pour la réalisation d'électrodes n'est pas aisée et plusieurs métallisations ont posé problème car le film de pentacène était endommagé. D'autre part, dans notre cas, avec notre masque nous avons uniquement disposé d'une largeur de canal L_g de $12 \mu\text{m}$ ce qui donne un rapport W/L de 10 environ. Enfin, concernant les courants de fuite, bien que ceux-ci puissent être dus à la chimie de surface elle-même, il n'est pas facile de faire des mésas en isolant les électrodes pour s'affranchir des courants de fuite dans le plan.

Au vu de toutes ces raisons, nous nous sommes donc orientés vers des structures Bottom Contact.

IV.2 OFETs réalisés en configuration Bottom Contact

Les différences par rapport à la partie précédente, consistent d'une part en la configuration des électrodes (Bottom Contact) ainsi que le nombre d'étapes de greffage des molécules utilisées. La longueur de la chaîne étant plus petite (3 ou 4 atomes de carbones), le greffage a pu être réalisé une seule étape. Les molécules utilisées dans cette partie sont le pentafluorophenylpropyltrichlorosilane ($C_9H_6F_5Cl_3Si$) (Pentafluo), le 4-phenylbutyl trichlorosilane ($C_{10}H_{13}Cl_3Si$) (Phenyl) et l'octadecyltrichlorosilane (OTS) ($C_{18}H_{37}Cl_3Si$).

IV.2.1 Effets des SAMs sur la croissance du pentacène

Les images AFM représentent des scans de $3\ \mu m$ par $3\ \mu m$ réalisés à l'intérieur d'un transistor de largeur de canal L_g de $5\ \mu m$ (Figure IV.20).

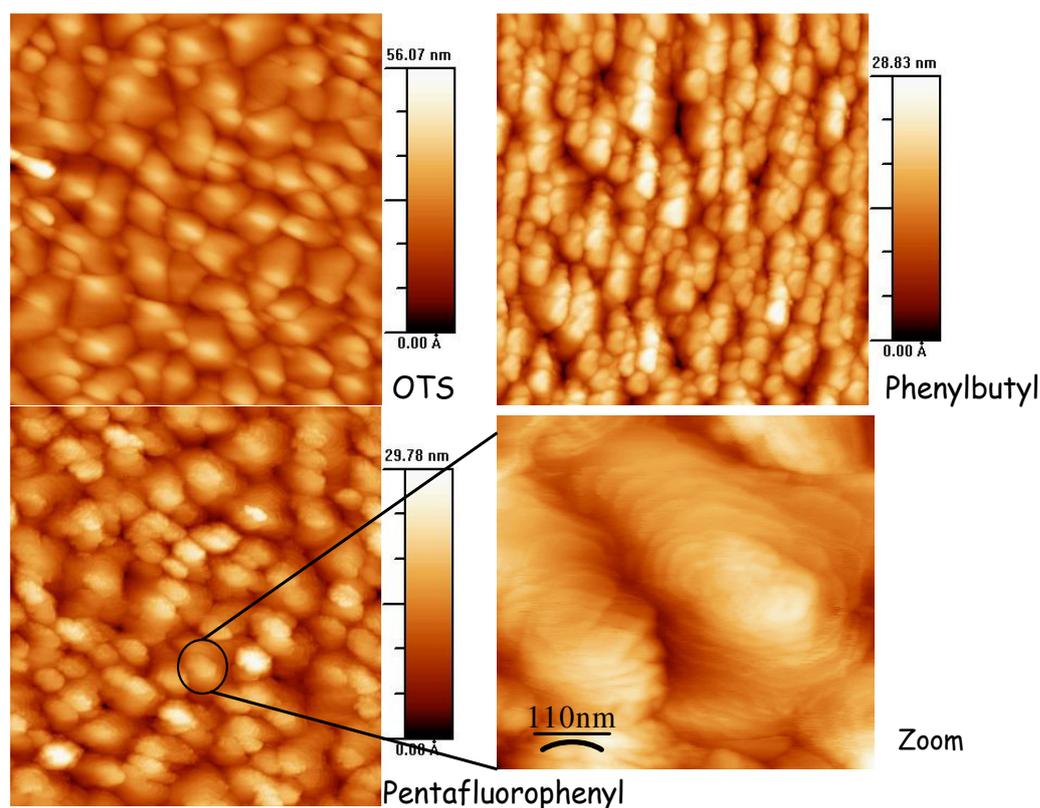


Figure IV.20 : Images AFM $3\ \mu m$ par $3\ \mu m$ d'un film de pentacène évaporé sur différentes SAMs.

Le dépôt de pentacène a été effectué à température ambiante pour une vitesse de dépôt de 0.1 \AA/s . Une couche active (250 \AA) évaporée sur les oxydes fonctionnalisés par les molécules précédentes a été réalisée. On remarque la présence de domaines où la croissance s'effectue en terrasse (C'est le cas pour la fonctionnalisation pentafluorophenyl et l'OTS). On constate également que la taille et la forme des grains diffèrent selon le type de modification chimique d'oxyde. La taille des grains est plus importante dans le cas des fonctionnalisations par rapport à l'oxyde de grille non modifié chimiquement. On obtient des grains d'environ 600 nm pour la fonctionnalisation pentafluorophenyl, 370 nm pour la SAM phenylbutyl, 500 nm pour l'OTS et 200 nm pour le SiO_2 . A titre d'exemple, nous présentons également pour la fonctionnalisation pentafluorophenyl, des images AFM en topographie (Figure IV.21) et en phase (Figure IV.22), du film de pentacène en "dehors des électrodes". On constate que la taille et le type de croissance des grains est la même.

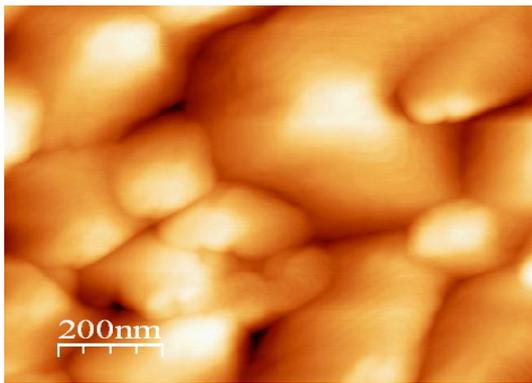


Figure IV.21 : Image AFM en topographie $1 \mu\text{m}$ par $1 \mu\text{m}$ sur fonctionnalisation pentafluorophenyl.

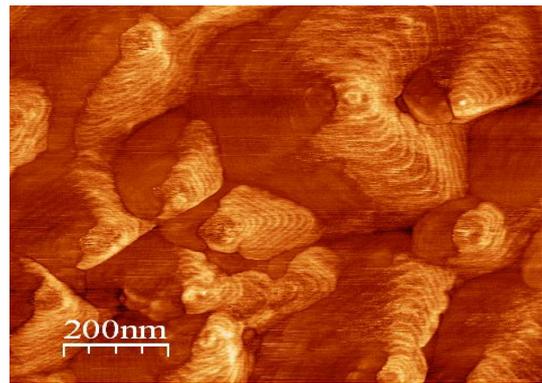


Figure IV.22 : Image AFM en phase $1 \mu\text{m}$ par $1 \mu\text{m}$ sur fonctionnalisation pentafluorophenyl.

IV.2.2 Résultats et interprétations sur l'influence des monocouches sur les caractéristiques électriques

IV.2.2.1 Résultats des mesures I-V

Les figures suivantes (IV.23 , IV.24 , IV.25 et IV.26) représentent quelques exemples de caractéristiques de sortie de transistors avec un oxyde fonctionnalisé (largeur de canal L_g de $50 \mu\text{m}$).

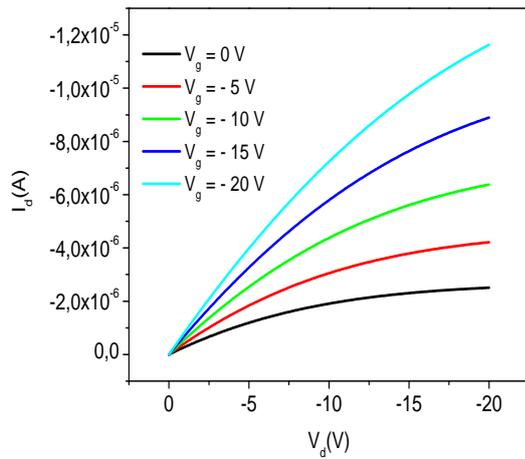


Figure IV.23 : Caractéristiques de sortie d'un OFET avec fonctionnalisation Pentafluorophenyl.

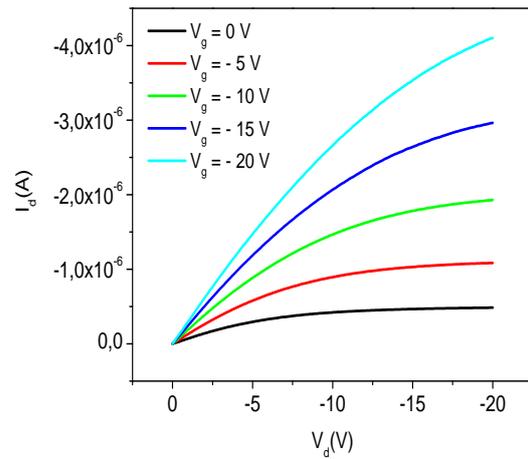


Figure IV.24 : Caractéristiques de sortie d'un OFET avec fonctionnalisation Phenylbutyl.

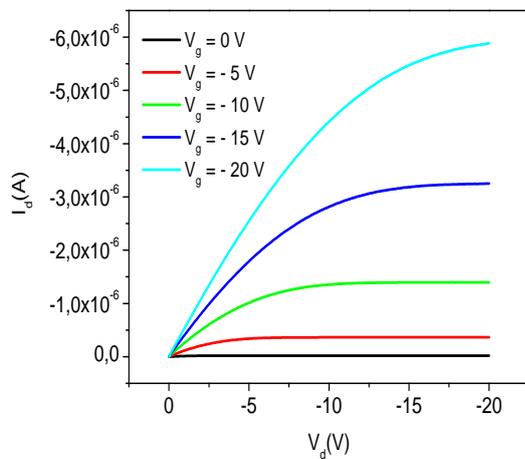


Figure IV.25 : Caractéristiques de sortie d'un OFET avec fonctionnalisation OTS.

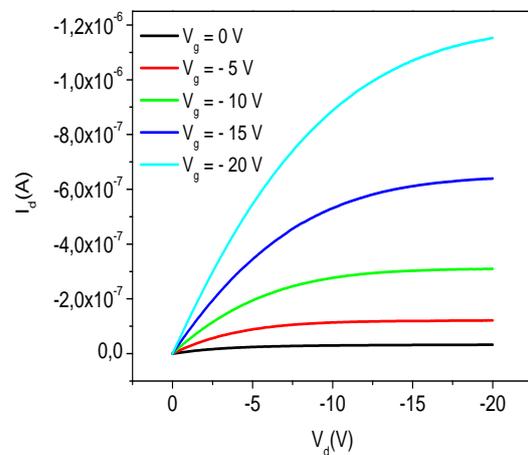


Figure IV.26 : Caractéristiques de sortie d'un OFET avec oxyde nu.

Ces expériences nous ont permis de couvrir de larges gammes de largeur de canal L_g allant de 2 à 50 μm avec une longueur de canal de 1000 μm . De plus nous avons pu caractériser 8 séries de 5 électrodes soit 40 transistors par échantillons. Au total, avec les 3 SAMs et la référence, 160 échantillons ont été testés.

Par ailleurs, nous présentons également quelques caractéristiques de sortie en double balayage (Figures IV.27 , IV.28 , IV.29 et IV.30)

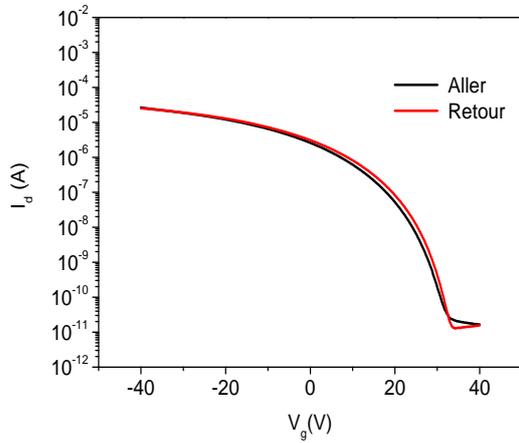


Figure IV.27 : Caractéristiques de transfert d'un OFET avec fonctionnalisation Pentafluor.

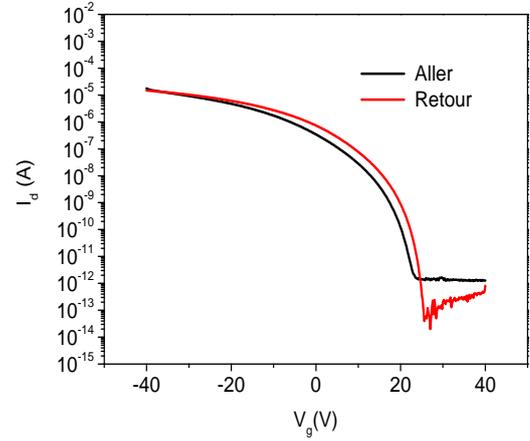


Figure IV.28 : Caractéristiques de transfert d'un OFET avec fonctionnalisation Phenyl.

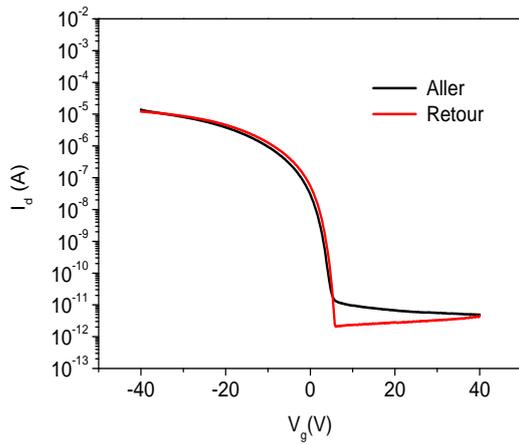


Figure IV.29 : Caractéristiques de transfert d'un OFET avec fonctionnalisation OTS.

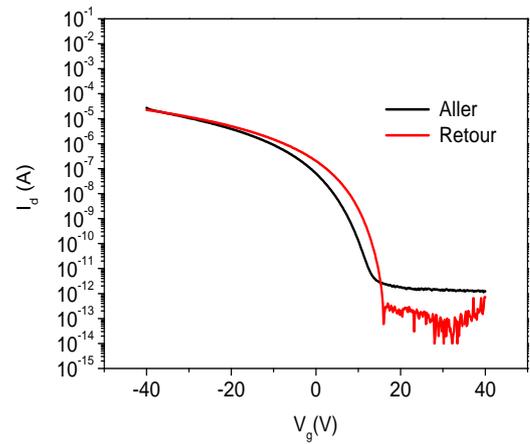


Figure IV.30 : Caractéristiques de transfert d'un OFET avec oxyde non fonctionnalisé.

Les dispositifs avec les oxydes fonctionnalisés par les différents groupements montrent la présence d'un régime linéaire et d'un régime saturé avec des courants plus importants ($12 \mu A$ pour la fonctionnalisation pentafluorophenyl, $4 \mu A$ pour la phenylbutyl et $6 \mu A$ pour l'OTS) pour les oxydes modifiés à $V_d = V_g = -20 V$.

L'oxyde non traité présente un courant beaucoup moins élevé ($1.2 \mu A$). On remarque aussi la présence d'un fort courant à $V_g = 0V$ pour les fonctionnalisations pentafluorophenyl et phenylbutyl. On note également que les effets d'hystérésis diminuent lorsque l'oxyde est fonctionnalisé.

IV.2.2.2 Interprétation des résultats

Au chapitre II, nous avons déterminé via MOPAC, la valeur plus élevée du dipôle de la molécule de pentafluorophenyl ($- 1.8 D$). Ceci est lié à la substitution des atomes d'hydrogène autour du cycle benzénique par des atomes de fluor beaucoup plus électronégatifs. Cette substitution par les atomes de Fluor modifie la distribution de charges présentes au sein de ces cycles comme le montre la figure IV.31 [117].

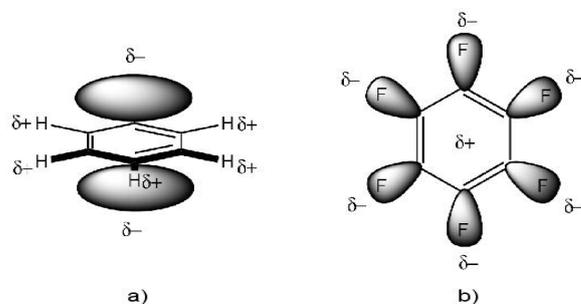


Figure IV.31 : Distribution des charges dans un cycle phenyl **a)** et dans un cycle phenyl ou les atomes d'hydrogène sont substitués par des atomes de fluor **b)**.

Le courant à $V_g = 0V$ est lié à la densité de charges au sein de l'interface diélectrique de grille pentacène par l'utilisation des SAMs possédant un dipôle interne. Ce type de molécules présentant des dipôles crée une polarisation interne de la SAM qui implique une différence de potentiel à l'interface SAM pentacène. Le dipôle génère une accumulation de charges avant même que toute tension soit appliquée au niveau de la grille [69][70].

Des études sur le potentiel de surface l'ont également démontré par microscopie champ proche sur des SAMs [118][119]. Ce changement de potentiel modifie les propriétés de l'interface comme le montre la figure IV.32.

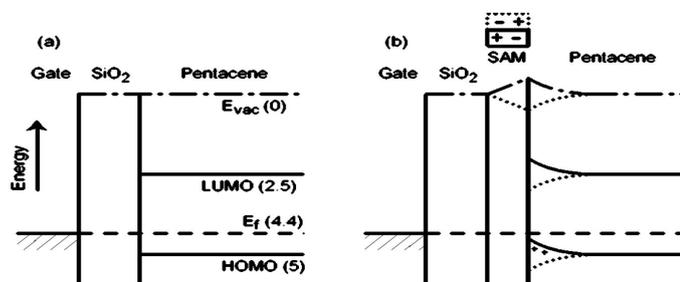


Figure IV.32 : Schéma des diagrammes d'énergie sans SAMs (a) et avec SAMs présentant un dipôle (b).

Pour un OFET avec oxyde non traité, les niveaux du vide de l'oxyde et du pentacène sont alignés et il n'y a pas de courbures de bandes (a). Lorsque l'oxyde est fonctionnalisé par la SAM, la présence d'un dipôle décale le potentiel de surface et crée une courbure de bande d'énergie du semiconducteur organique. Ceci est équivalent à l'application d'une tension au niveau de la grille (b).

Nous avons tracé la statistique pour la mobilité (Figure IV.33) pour les 3 fonctionnalisations et la référence.

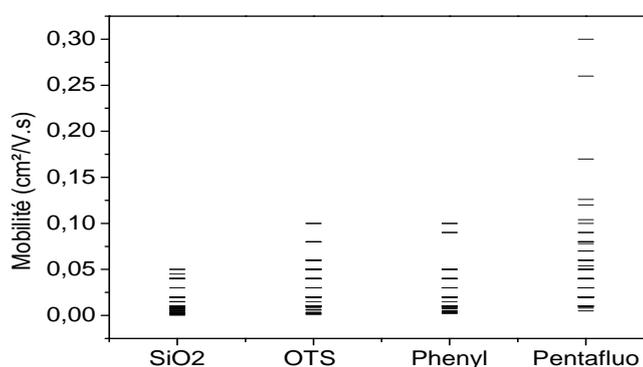


Figure IV.33 : Statistique sur les valeurs de mobilité avec le diélectrique fonctionnalisé par les trois groupements. Comparaison avec un oxyde nu.

Les valeurs moyennes de mobilité des terminaisons pentafluorophenyl, phenyl et OTS sont $5.5 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{V.s}$, $2.5 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{V.s}$ et $3.2 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{V.s}$ respectivement. Pour l'oxyde cette valeur moyenne est de $1.5 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{V.s}$. Les meilleures mobilités en régime saturé sont obtenues pour la fonctionnalisation pentafluorophenyl avec un maximum de $0.3 \text{cm}^2/\text{V.s}$ suivies des fonctionnalisations OTS et Phenyl proches de $0.1 \text{cm}^2/\text{V.s}$.

Nous constatons également que les tensions de seuil V_T ont été décalées vers les tensions positives pour les trois fonctionnalisations alors que les tensions seuils sont négatives pour l'oxyde nu (Figure IV.34). Nous représentons également la variation du ΔV_T en fonction de la valeur du dipôle (Figure IV.35).

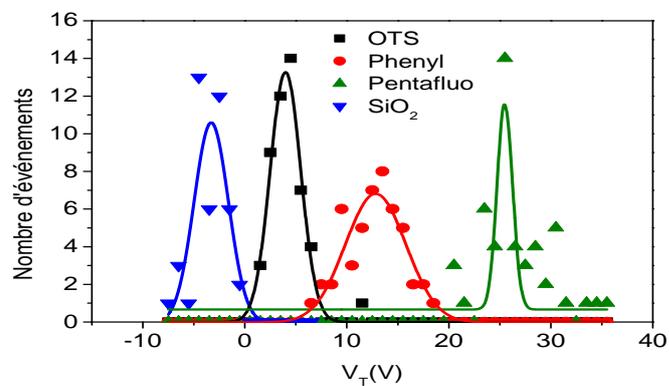


Figure IV.34 : Statistique sur les valeurs de tension seuil avec le diélectrique fonctionnalisé par les trois groupements. Comparaison avec un oxyde nu.

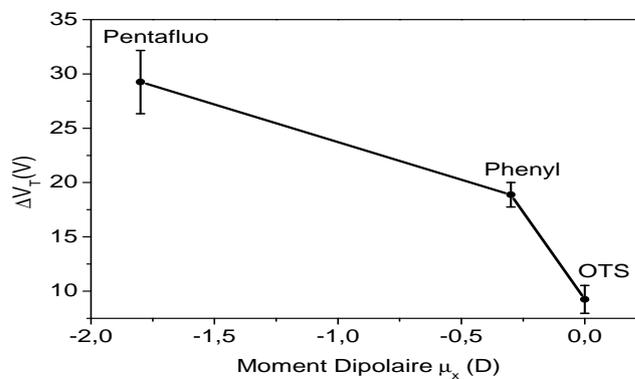


Figure IV.35 : Variation du ΔV_T en fonction de la valeur du dipôle.

Ces variations sont fortement liées aux valeurs des dipôles des molécules choisies. Ces valeurs de ΔV_T seront utilisées par la suite à la fin de ce chapitre pour déterminer la densité de charges accumulées en surface avec les différentes fonctionnalisations. Nous avons également obtenu une amélioration de la pente sous le seuil S comme le montre la figure IV.36.

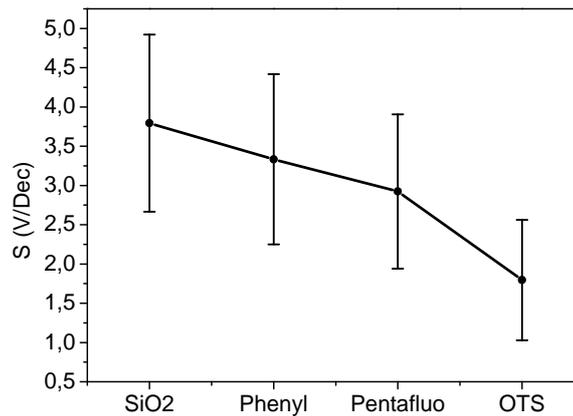


Figure IV.36 : Variation de S en fonction des différentes modifications de surface de diélectrique de grille.

Notons qu'il est également possible d'améliorer cette pente sous le seuil en diminuant les pièges d'interface en passivant ces pièges par des SAMs comme le HMDS [120] ou avec de l'OTS pour notre cas où les meilleures valeurs obtenues sont de 1.6 V/dec.

De plus, au regard de la détermination de la rugosité des surfaces fonctionnalisées, on peut expliquer les résultats concernant les valeurs de mobilité en se basant sur l'étude selon laquelle, si on diminue l'énergie de surface, on augmente la taille des grains et on diminue la valeur de la pente sous le seuil [67][110].

Nous avons pu également déterminer la variation de la mobilité en fonction de largeur de canal L_g (Figure IV.37).

Pour la variation de la mobilité en fonction de la largeur de canal, la chute de la mobilité montre que la résistance de contact augmente pour les faibles L_g .

La valeur de cette résistance est généralement plus importante dans le cas d'une configuration Bottom Contact[121].

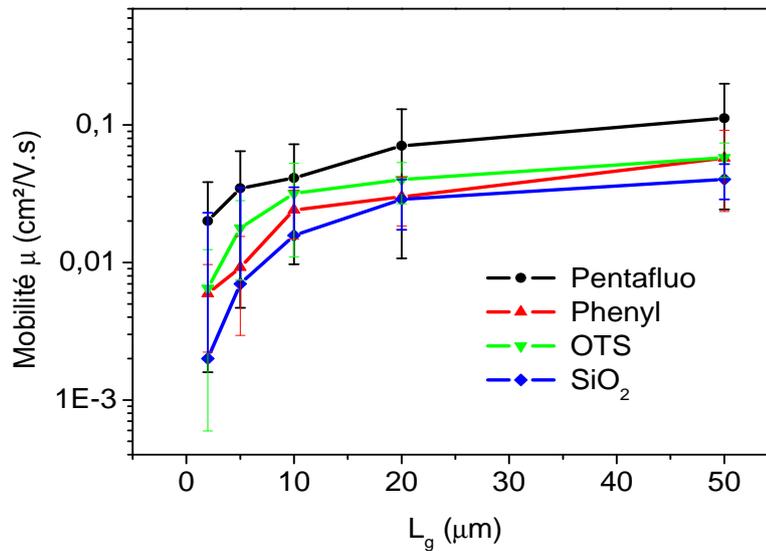


Figure IV.37 : Variation de la mobilité en fonction de la largeur de canal L_g .

On remarque que quelque soit la largeur de canal L_g , les meilleures valeurs de mobilité sont obtenues pour la fonctionnalisation pentafluorophenyl. Même si cette méthode n'a pas été utilisée au cours de ce travail différents modèles d'extraction des résistances de contact existent pour corriger la valeur de la mobilité [48][122][47].

Dans la suite de ce chapitre, nous allons aborder le même type d'étude mais en modifiant la température du substrat lors du dépôt de pentacène.

IV.2.3 Effets de la température de substrat lors du dépôt de pentacène sur les performances des transistors

Nous avons modifié la température du substrat lors du dépôt de pentacène. Nous avons donc effectué le même type d'étude sur les transistors dont l'oxyde a été fonctionnalisé avec les mêmes monocouches.

Nous allons traiter en parallèle les résultats concernant des dépôts effectués à des températures de substrat $T_{Substrat}$ de 45°C et 60°C .

IV.2.3.1 Effets de la température de substrat sur la croissance du pentacène

Si nous effectuons en parallèle une étude des films de pentacène évaporé à différentes températures de substrat lors du dépôt et que l'on effectue un scan de $8\ \mu\text{m}$ par $8\ \mu\text{m}$ où l'on évalue la qualité du film organique dans un transistor de largeur de grille de $5\ \mu\text{m}$, on constate que la croissance ne s'est pas effectuée de la même manière pour les deux températures. Les figures IV.38 à IV.45 représentent les images AFM de la croissance de pentacène sur les différentes fonctionnalisations de diélectrique ainsi que sur l'oxyde nu.

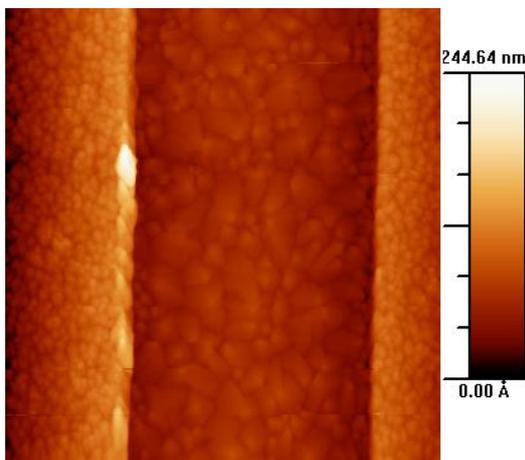


Figure IV.38 : Fonctionnalisation pentafluorophenyl. (Dépôt à $T_{\text{Substrat}} = 45^\circ\text{C}$)

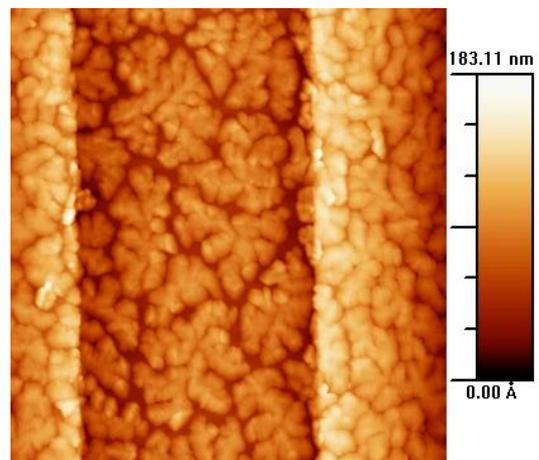


Figure IV.39 : Fonctionnalisation pentafluorophenyl. (Dépôt à $T_{\text{Substrat}} = 60^\circ\text{C}$)

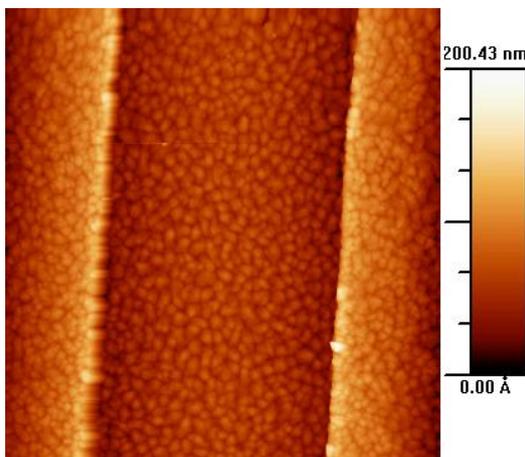


Figure IV.40 : Fonctionnalisation OTS. (Dépôt à $T_{\text{Substrat}} = 45^\circ\text{C}$)

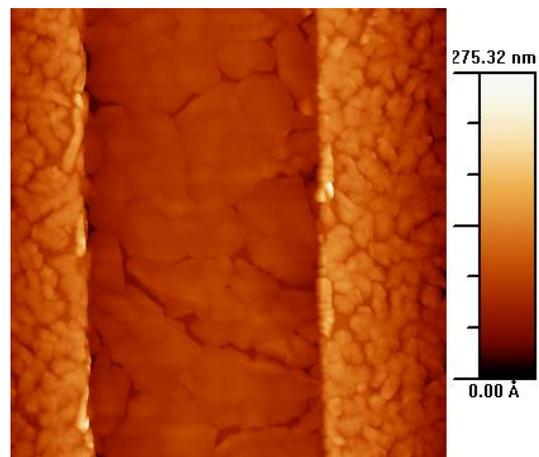


Figure IV.41 : Fonctionnalisation OTS. (Dépôt à $T_{\text{Substrat}} = 60^\circ\text{C}$)

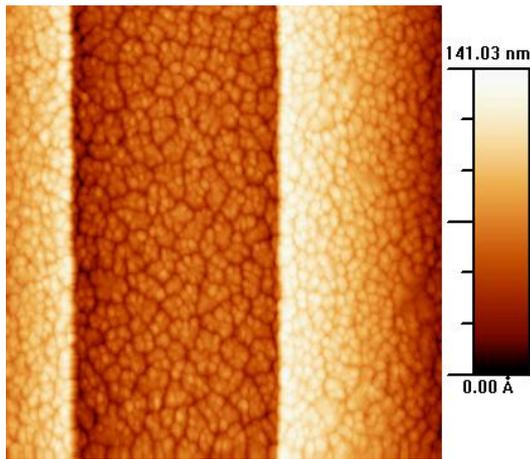


Figure IV.42 : Fonctionnalisation phenylbutyl. (Dépôt à $T_{Substrat} = 45^{\circ}\text{C}$)

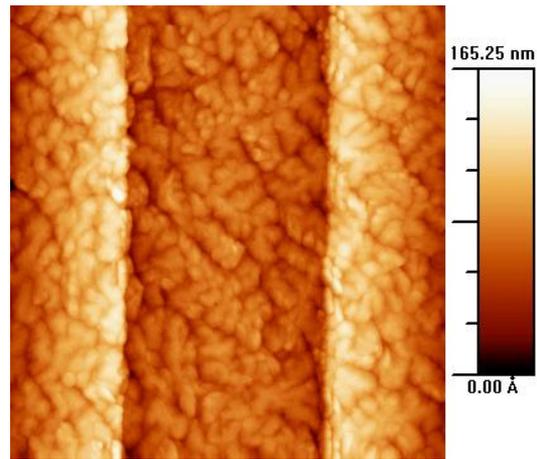


Figure IV.43 : Fonctionnalisation phenylbutyl. (Dépôt à $T_{Substrat} = 60^{\circ}\text{C}$)

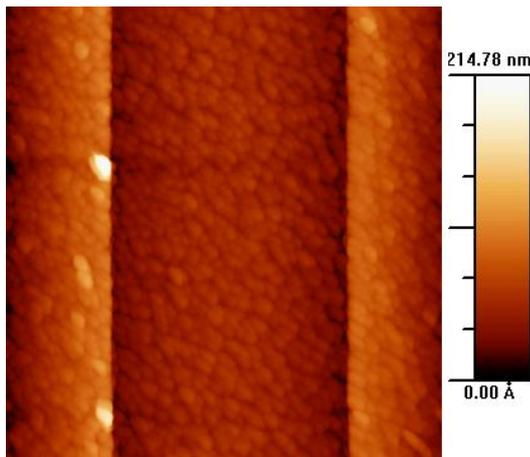


Figure IV.44 : Oxyde non fonctionnalisé. (Dépôt à $T_{Substrat} = 45^{\circ}\text{C}$)

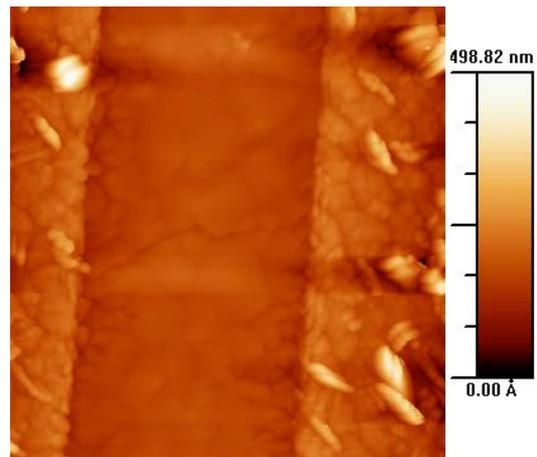


Figure IV.45 : Oxyde non fonctionnalisé. (Dépôt à $T_{Substrat} = 60^{\circ}\text{C}$)

On remarque que sur les fonctionnalisations, pour $T_{Substrat} = 45^{\circ}\text{C}$, le film est beaucoup plus dense et les grains sont connectés entre eux alors que pour le dépôt où $T_{Substrat} = 60^{\circ}\text{C}$, les films présentent de nombreux espaces intergrains qui sont responsables de la dégradation de la mobilité et des paramètres transistors. Cela se voit très bien sur l'image 3D (Figure IV.46) qui correspond à un scan de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ des films de pentacène évaporé à $T_{Substrat} = 60^{\circ}\text{C}$.

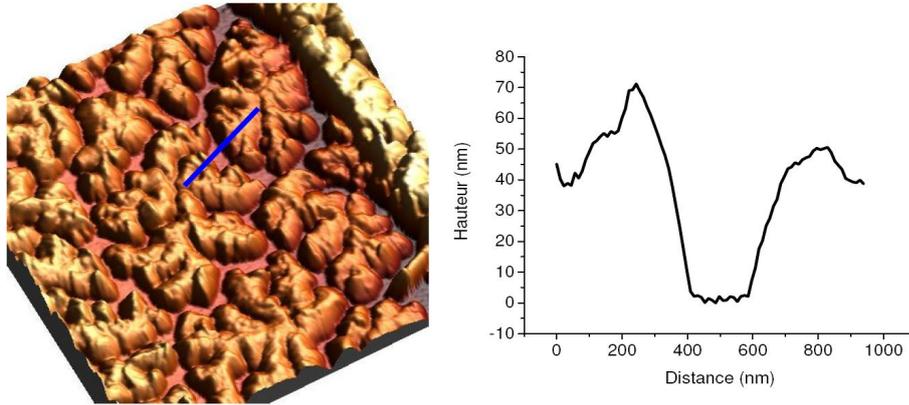


Figure IV.46 : Image 3D d'un film de pentacène sur un oxyde fonctionnalisé par une SAM pentafluorophenyl. (Dépôt à $T_{Substrat} = 60^{\circ}\text{C}$).

La taille des grains est également différente entre les deux évaporations. En effet, leur dimension a augmenté entre le dépôt où le substrat était maintenu à 45°C et le dépôt à 60°C . Les dimensions des grains sont répertoriés dans le tableau IV.1. On note une augmentation de la taille des grains lorsque la température de substrat croît lors du dépôt.

Fonctionnalisations	Pentafluorophenyl	phenylbutyl	OTS	SiO_2
Taille des grains (nm)($T_{Substrat} = 25^{\circ}\text{C}$)	600	370	500	200
Taille des grains (nm)($T_{Substrat} = 45^{\circ}\text{C}$)	1000	570	700	350
Taille des grains (nm)($T_{Substrat} = 60^{\circ}\text{C}$)	1500	900	1000	600

Table IV.1 : Moyenne de la taille des grains de pentacène pour les différentes SAMs ($T_{Substrat} = 45^{\circ}\text{C}$ et $T_{Substrat} = 60^{\circ}\text{C}$).

IV.2.3.2 Effets de la température de substrat sur caractéristiques électriques des OFETs

Dépôt à $T_{Substrat} = 45^{\circ}\text{C}$

Comme précédemment, au total, avec les 3 SAMs et la référence, 160 échantillons ont été testés.

Les figures suivantes montrent quelques exemples représentatifs de caractéristiques de sortie de transistors avec une largeur de canal L_g de $50 \mu m$.

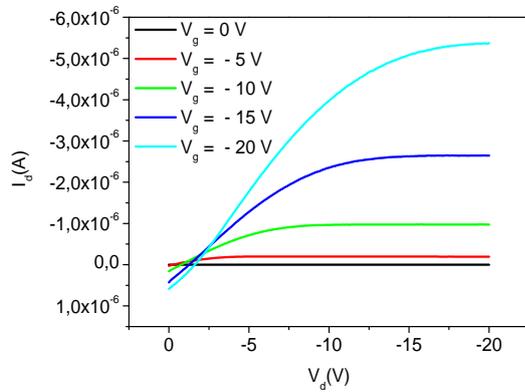


Figure IV.47 : Caractéristiques de sortie d'un OFET avec fonctionnalisation Pentafluoro ($T_{Substrat} = 45^\circ C$).

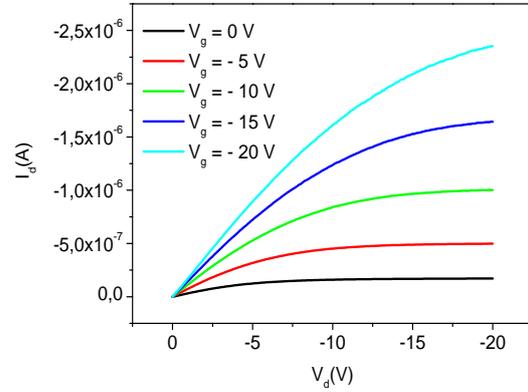


Figure IV.48 : Caractéristiques de sortie d'un OFET avec fonctionnalisation Phenyl ($T_{Substrat} = 45^\circ C$).

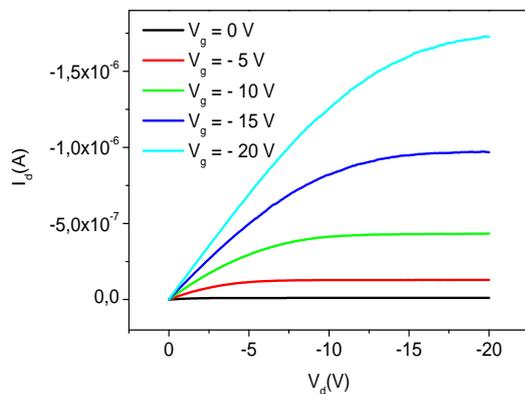


Figure IV.49 : Caractéristiques de sortie d'un OFET avec fonctionnalisation OTS ($T_{Substrat} = 45^\circ C$).

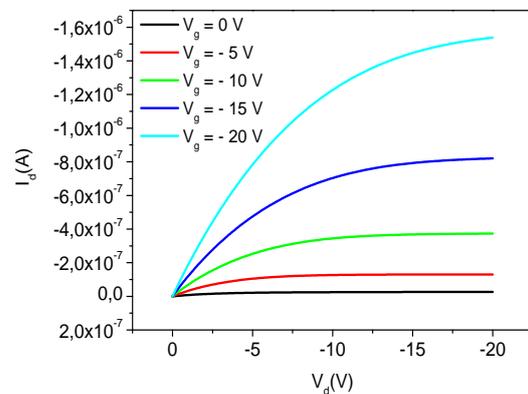


Figure IV.50 : Caractéristiques de sortie d'un OFET avec oxyde nu ($T_{Substrat} = 45^\circ C$).

Nous présentons également quelques caractéristiques de sortie en simple balayage dans les figures suivantes.

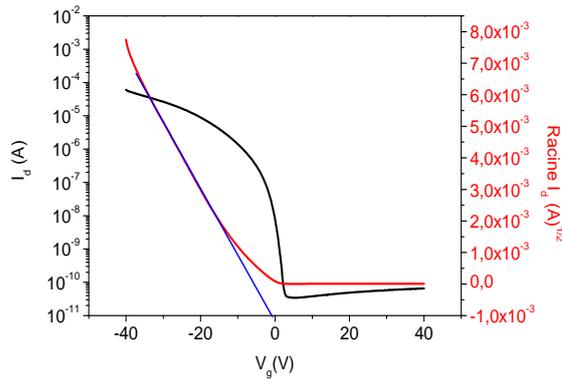


Figure IV.51 : Caractéristiques de transfert d'un OFET avec fonctionnalisation Pentafluo ($T_{Substrat} = 45^{\circ}\text{C}$).

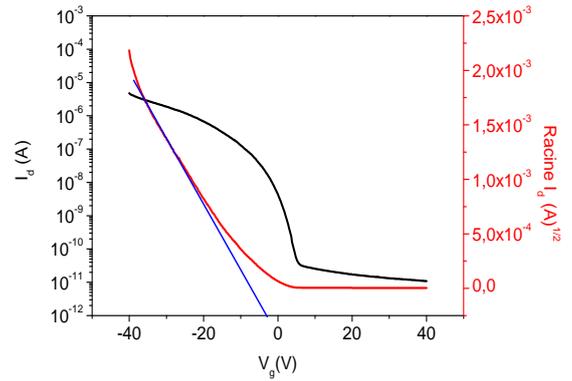


Figure IV.52 : Caractéristiques de transfert d'un OFET avec fonctionnalisation Phenyl ($T_{Substrat} = 45^{\circ}\text{C}$).

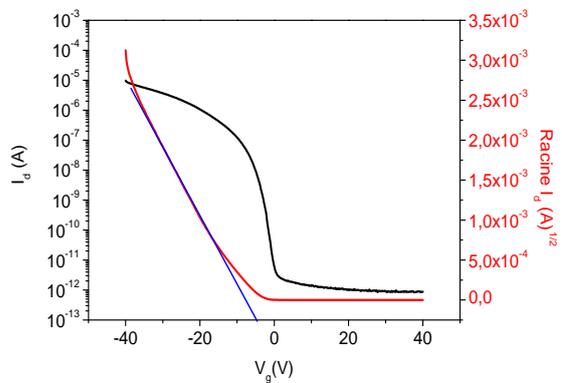


Figure IV.53 : Caractéristiques de transfert d'un OFET avec fonctionnalisation OTS ($T_{Substrat} = 45^{\circ}\text{C}$).

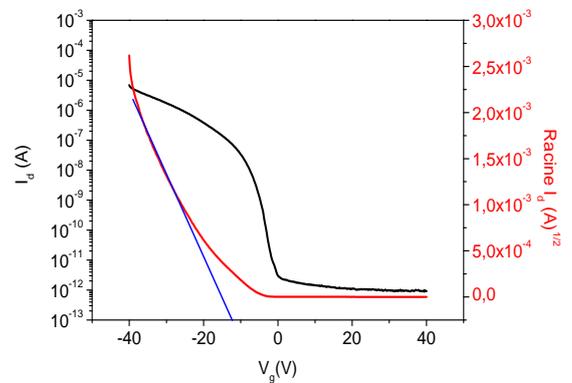


Figure IV.54 : Caractéristiques de transfert d'un OFET avec oxyde nu ($T_{Substrat} = 45^{\circ}\text{C}$).

De même que pour la partie précédente, on remarque que les dispositifs avec les oxydes fonctionnalisés par les différents groupements montrent toujours des courants plus importants ($6 \mu\text{A}$ pour la fonctionnalisation pentafluorophenyl, $2,5 \mu\text{A}$ pour la phenylbutyl) pour $V_g = -20\text{V}$.

L'oxyde non traité présente un courant beaucoup moins élevé (moins de $1.6 \mu A$). Nous ne le faisons pas figurer ici mais les effets d'hystérésis sont une nouvelle fois diminués lorsqu'on fonctionnalise le diélectrique.

Nous avons également tracé la statistique pour la mobilité (Figure IV.55 pour les 3 fonctionnalisations et la référence).

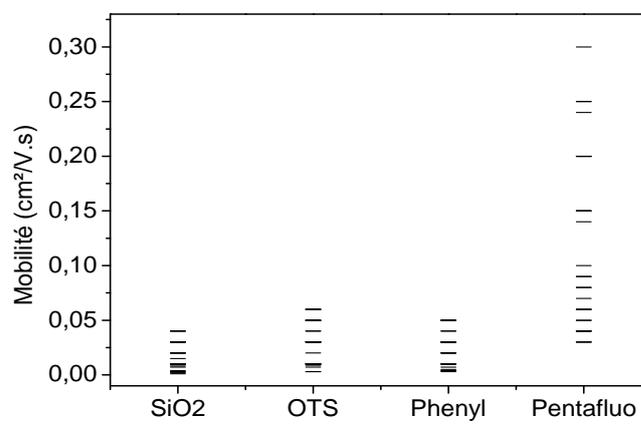


Figure IV.55 : Statistique sur les valeurs de mobilité avec le diélectrique fonctionnalisé par les trois groupements. Comparaison avec un oxyde nu ($T_{substrat} = 45^\circ C$).

Tout comme l'étude précédente à $T_{substrat} = 25^\circ C$, on constate que les meilleures mobilités sont obtenues pour la fonctionnalisation pentafluorophenyl avec un maximum de $0.3 cm^2/V.s$ suivies des fonctionnalisations OTS $6 \times 10^{-2} cm^2/V.s$ et Phenyl $5 \times 10^{-2} cm^2/V.s$.

Les valeurs moyennes de mobilité des terminaisons pentafluorophenyl, phenyl et OTS sont $6,5 \times 10^{-2} cm^2/V.s$, $2,5 \times 10^{-2} cm^2/V.s$ et $3 \times 10^{-2} cm^2/V.s$ respectivement. Pour l'oxyde cette valeur moyenne est de $1,5 \times 10^{-2} cm^2/V.s$.

Contrairement à l'étude précédente, les tensions de seuil V_T ont été décalées vers les tensions négatives pour les fonctionnalisations phenyl et OTS. Les tensions seuil de la terminaison Pentafluorophenyl restent positives.

Nous représentons la variation de la tension seuil V_T en fonction des fonctionnalisations testées (Figure IV.56).

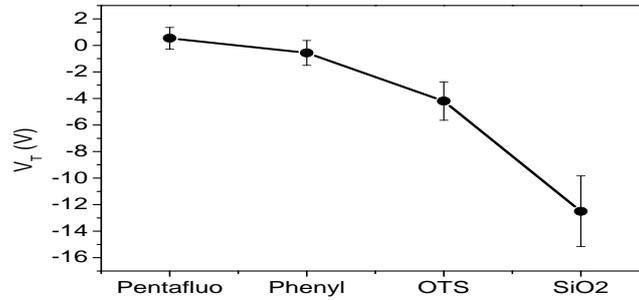


Figure IV.56 : Variation de la tension seuil V_T ($T_{substrat} = 45^\circ\text{C}$).

En ce qui concerne la pente sous le seuil S , les résultats sont reportés dans le graphe suivant IV.57 :

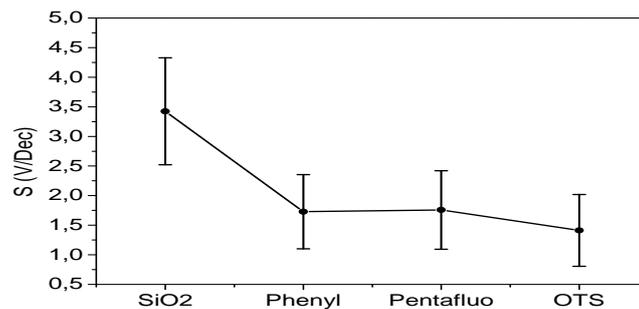


Figure IV.57 : Variation de S en fonction des différentes modifications de surface de diélectrique de grille. (Dépôt à $T_{substrat} = 45^\circ\text{C}$)

Comme nous pouvons le constater, S varie de manière significative avec les oxydes fonctionnalisés par des SAMs.

Cette diminution est probablement liée à la passivation des pièges à l'interface oxyde de grille/pentacène.

Dépôt à $T_{Substrat} = 60^{\circ}\text{C}$

Les figures suivantes représentent quelques exemples de caractéristiques de sortie de transistors avec une largeur de canal L_g de $50\ \mu\text{m}$ (Evaporation réalisée avec une température de substrat $T_{Substrat} = 60^{\circ}\text{C}$).

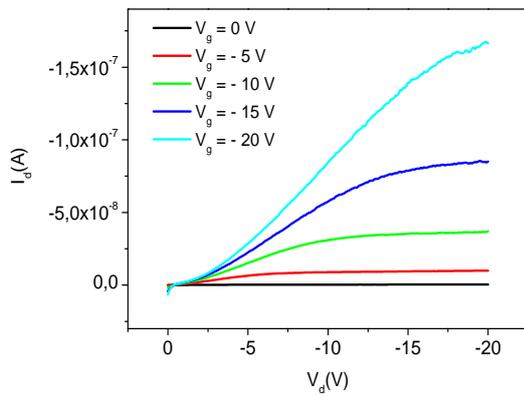


Figure IV.58 : Caractéristiques de sortie d'un OFET avec fonctionnalisation Pentafluo ($T_{Substrat} = 60^{\circ}\text{C}$).

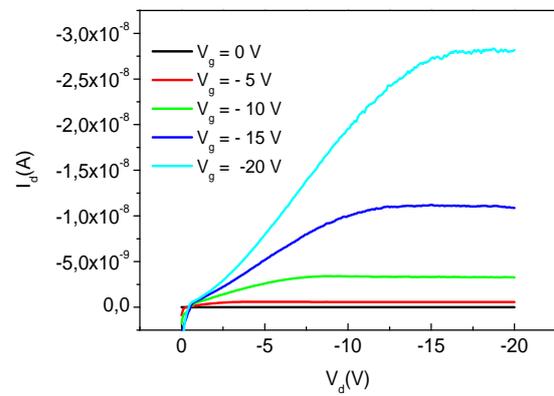


Figure IV.59 : Caractéristiques de sortie d'un OFET avec fonctionnalisation Phenyl ($T_{Substrat} = 60^{\circ}\text{C}$).

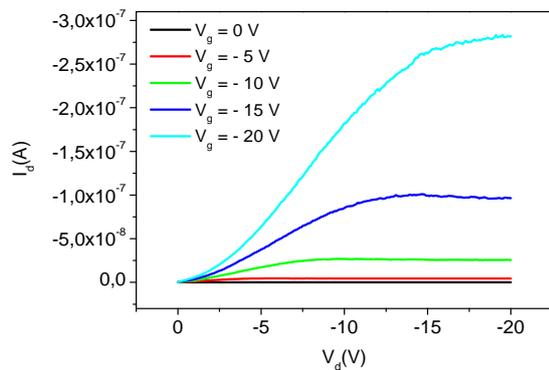


Figure IV.60 : Caractéristiques de sortie d'un OFET avec fonctionnalisation OTS ($T_{Substrat} = 60^{\circ}\text{C}$).

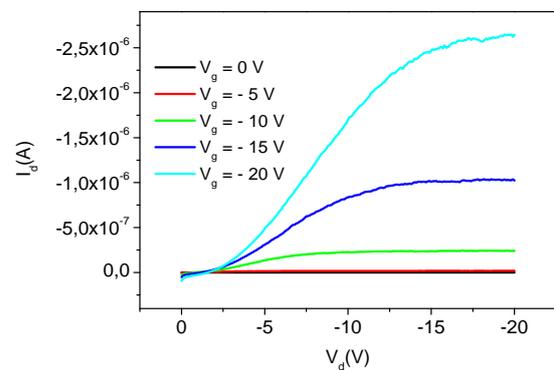


Figure IV.61 : Caractéristiques de sortie d'un OFET avec oxyde nu ($T_{Substrat} = 60^{\circ}\text{C}$).

On remarque une chute du courant I_d d'un facteur 10 pour les fonctionnalisations par rapport à l'oxyde. Les valeurs sont à $0.15 \mu A$ pour la fonctionnalisation pentafluorophenyl, $0.03 \mu A$ pour la phenylbutyl, $0.3 \mu A$ pour l'OTS et $2.5 \mu A$ pour l'oxyde non fonctionnalisé. Par conséquent, au niveau de la valeur des mobilités, des tensions de seuil, du rapport $\frac{I_{on}}{I_{off}}$ et de la pente sous le seuil S, les résultats sont en nette diminution. Nous avons pour illustrer cette constatation, tracer la statistique sur 60 échantillons concernant la mobilité pour un dépôt à $T_{Substrat} = 60^\circ C$

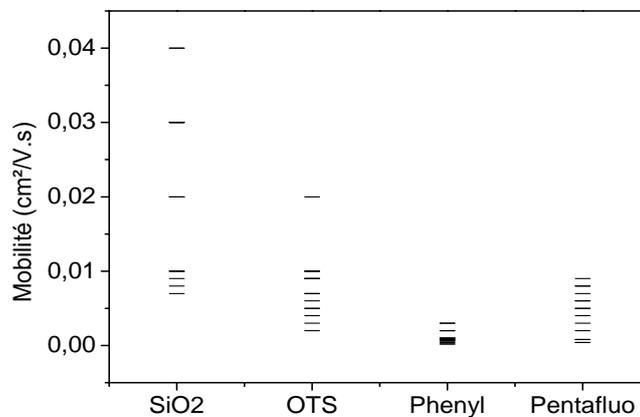


Figure IV.62 : Statistique sur les valeurs de mobilité avec le diélectrique fonctionnalisé par les trois groupements. Comparaison avec un oxyde nu ($T_{substrat} = 60^\circ C$).

On constate que les valeurs moyennes de mobilité ont chuté pour les fonctionnalisations avec $4 \times 10^{-3} cm^2/V.s$ pour la fonctionnalisation pentafluorophenyl, $1 \times 10^{-3} cm^2/V.s$ pour la fonctionnalisation phenyl ainsi que $8 \times 10^{-3} cm^2/V.s$ pour la fonctionnalisation OTS. Pour l'oxyde non fonctionnalisé la mobilité est restée la même avec $2 \times 10^{-2} cm^2/V.s$.

Alors que les grains présentent des tailles qui augmentent sur les fonctionnalisations à $T_{substrat} = 45^\circ C$ et $T_{substrat} = 60^\circ C$, les faibles valeurs de mobilité obtenues s'expliquent par les grandes distances présentes entre les grains au sein du film de pentacène. Bien que la température de substrat soit peu élevée, cette température modifie l'organisation des monocouches et la structure de la SAM. De ce fait l'interface entre l'oxyde modifié et le pentacène subit des interactions différentes influençant ainsi la croissance du film.

IV.3 Discussion sur l'influence des dipôles sur les paramètres des OFETS

Durant ce travail de thèse, nous avons réalisé une collaboration avec le CEA Grenoble/LITEN concernant l'étude du contrôle de la tension seuil de transistors par des SAMs [123] (Voir Annexe 2). Nous savons que les SAMs à terminaison fluorée ont tendance à générer un champ électrique interne qui crée une accumulation de trous changeant ainsi la densité de charges dans le canal de conduction [124][118][69]. Ce champ électrique interne est relié directement aux dipôles mis en jeu au sein de ces molécules. Nous avons estimé les valeurs des dipôles suivants grâce à MOPAC. Ces valeurs sont $\mu_x = -1.8$ D pour la terminaison fluorée, -0.3 D pour la terminaison phenylbutyl, -0.099 D pour la terminaison phenyl et 0.150 D pour la terminaison pyrène.

Nous pouvons déterminer la densité surfacique de charges pour les monocouches par la relation :

$$Q_S = \frac{N\mu_x \cos \theta}{d} \quad (17)$$

Avec N la densité de molécules en surface (molécules.cm^{-2}), d la longueur de la molécule. Comme on ne connaît pas de manière précise l'organisation moléculaire interne de la SAM, on considère, en première approximation, que la molécule est perpendiculaire à la surface, ce qui induit $\theta = 0$.

Le tableau IV.2 suivant nous donne les différentes valeurs dont nous avons besoin pour nos calculs et la valeur de la densité surfacique de charges.

Fonctionnalisations	Dipole μ_x (D)	d (Å)	Aire occupée (Å ²)	Q_S (cm^{-2})
Phenyl	-0.099	19	36	-3×10^{11}
Pyrene	0.150	18.5	65	2×10^{11}
Pentafluorophenyl	-1,8	10	37	$-1,5 \times 10^{13}$
Phenylbutyl	-0.3	12	60	$-8,2 \times 10^{12}$

Table IV.2 : Tableau de valeurs obtenues pour les SAMs utilisées.

Les valeurs de la densité des charges sont négatives ou positives selon l'orientation du dipôle induit par la SAM.

Ces valeurs montrent bien que la densité de charges présentes à l'interface est modulée par la présence d'une SAM présentant un dipôle. En effet, plus on augmente le moment dipolaire, plus la densité de charges accumulée à l'interface oxyde/pentacène est importante. A titre d'exemple, nous avons tracé la variation de la tension seuil en fonction de la densité surfacique de charges. Nous avons également repertorié sur ce graphique les mesures effectuées par le CEA/LITEN avec la PolyTriArylAmine (PTAA), polymère déposé à la tournette, comme matériau semiconducteur. Les embases d'électrodes réalisées à l'IEMN sont identiques à celles utilisées au LITEN. Elles sont basées sur le même type de substrat et d'oxyde ainsi que les mêmes métallisations. Les résultats présentés dans la figure suivante IV.63 sont donc comparables en terme de technologie préalable.

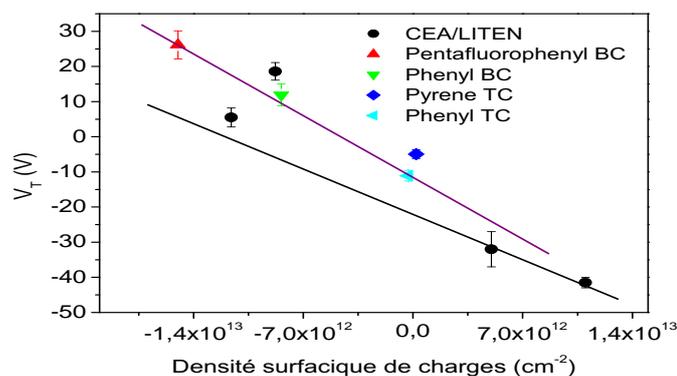


Figure IV.63 : Variation de la tension seuil en fonction de la densité surfacique de charges.

On constate que l'accumulation de charges dues à la molécule de pentafluorophenyl est similaire pour les OFETs à couche active de pentacène ou de PolyTriArylAmine (PTAA). On remarque également que les effets des signes de dipôles sur les tensions seuil sont similaires, c'est à dire que pour des dipôles négatifs, la tension seuil sera décalée vers les tensions positives.

Dans cette collaboration, d'autres molécules ont été testées pour fonctionnaliser l'oxyde de grille notamment la molécule de pentafluorophenyl (Annexe B). Nous nous proposons d'effectuer une comparaison entre les résultats des transistors avec ce polymère et les transistors avec le pentacène comme semiconducteur organique.

Nous avons tracé la variation de la mobilité en fonction des dipôles utilisés avec le pentacène et le PTAA. Cette variation est tracée en considérant les valeurs moyennes des mobilité obtenues (Figure IV.64).

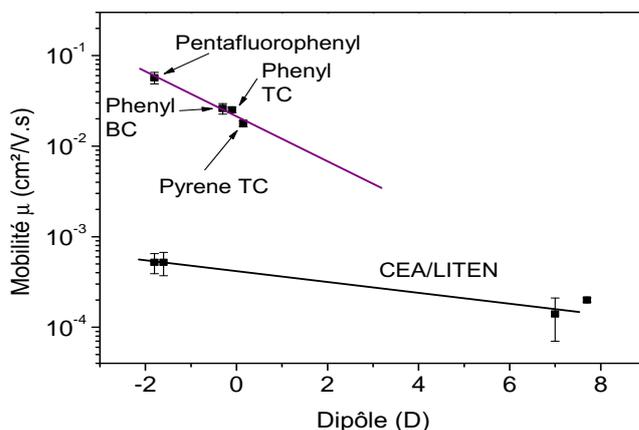


Figure IV.64 : Variation de la mobilité en fonction du dipôle des SAMs.

On constate que les mobilités varient très peu en fonction du dipôle pour le PTAA notamment pour la molécule de pentafluorophenyl. La même molécule utilisée avec un matériau polycristallin comme le pentacène montre une forte différence de la valeur de la mobilité. De même pour la fonctionnalisation phenyl, en configuration Top ou Bottom Contact ou la terminaison pyrène, le dipôle montre un influence sur la mobilité. Cette variation est beaucoup plus importante dans le cas du pentacène polycristallin par rapport au polymère à cause du désordre beaucoup plus important dans le polymère que dans l'oligomère.

IV.4 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre nous avons étudié des transistors en pentacène avec différentes fonctionnalisations de diélectriques de grille. Après avoir étudié des dispositifs en géométrie Top Contact avec des fonctionnalisations pyrène et benzène greffées en 3 étapes, nous avons réalisé des dispositifs en géométrie Bottom Contact avec un diélectrique modifié chimiquement par des monocouches se greffant en une étape.

Pour les transistors en configuration Top Contact, les performances de ces dispositifs sont modestes. Ceci peut s'expliquer par le faible rapport W/L ou par le greffage en trois étapes qui peut laisser des traces de solvant au cours de chaque manipulation. Néanmoins, les caractéristiques sont meilleures comparées à l'oxyde nu. En terme de mobilité la fonctionnalisation pyrène présente une valeur moyenne en régime saturé de $2.10^{-2}cm^2/V.s$ et des rapports On/Off jusqu'à quelques 10^3 . Les meilleures performances ont été obtenues pour la fonctionnalisation phenyl avec des mobilités en régime saturé de $3.10^{-2}cm^2/V.s$ et des rapports On/Off jusqu'à quelques 10^4 . Cependant les tensions seuils n'ont pas été améliorées. Les dispositifs montrent des tensions de l'ordre de - 5.5 V pour la fonctionnalisation pyrène et pour la fonctionnalisation phenyl, les transistors fonctionnent à des tensions de l'ordre de - 11.5 V.

Pour les transistors en configuration Bottom Contact, nous avons pu couvrir une large gamme de L_g avec des molécules présentant un fort moment dipolaire μ_x greffées une étape. Ces molécules (pentafluo, phenyl et OTS) ont montré une amélioration du transport de charges avec des mobilités maximales en régime saturé de l'ordre de $0.3 cm^2/V.s$ pour la molécule de pentafluorophenyl, $9.10^{-2}cm^2/V.s$ pour l'OTS et $7.10^{-2}cm^2/V.s$ pour la molécule de phenylbutyl. Ces résultats ont été interprétés en considérant les moments dipolaires pour les différentes SAMs. Les densités de charges ont également été évaluées.

Lors des études en température, nous avons montré que la valeur de la pente sous le seuil était réduite (pour $T_{substrat} = 45^\circ C$) bien qu'il n'y ait pas eu de modifications des valeurs de la mobilité.

Enfin l'étude de la morphologie par AFM a révélé de grandes disparités dans la croissance du pentacène aussi bien pour les différentes fonctionnalisations que pour les différentes températures de substrat.

Conclusion et perspectives

Dans cette thèse, nous avons étudié l'influence de la fonctionnalisation du diélectrique de grille sur les performances des transistors à effet de champ organiques par des monocouches auto-assemblées. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux transistors à couche active de pentacène avec un oxyde comme diélectrique de grille.

Dans une première partie, nous avons étudié des SAMs de type $\sigma - \pi$ avec des chaînes alkyles σ constituées de 11 carbones et de groupements π conjugués pyrène et phenyl. Nous avons synthétisé ces SAMs au laboratoire avec un procédé en trois étapes : la silanisation, l'oxydation et l'esterification. Ces SAMs ont été utilisées dans des transistors à effet de champ à couche active de pentacène en configuration Top Contact. Nous avons montré que les transistors réalisés avec ces SAMs fonctionnent à des tensions seuil autour de - 5.5 V avec une mobilité $\mu = 2.2 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{V.s}$ pour le groupement pyrène. Le groupement phenyl présente des performances semblables ($\mu = 3 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{V.s}$) avec des tensions de fonctionnement de l'ordre de - 11.5 V.

Dans une seconde partie, nous avons travaillé avec des transistors en configuration Bottom Contact. Nous avons utilisé d'autres SAMs pour modifier chimiquement la surface des oxydes. Les molécules utilisées dans cette partie se greffaient en une seule étape avec des chaînes beaucoup plus courtes (3 à 4 carbones). Ces molécules de pentafluorophenylpropyltrichlorosilane ($C_9H_6F_5Cl_3Si$) et de 4-phenylbutyltrichlorosilane ($C_{10}H_{13}Cl_3Si$) présentent un dipôle interne. Nous avons également travaillé avec la molécule d'octadecyltrichlorosilane ($C_{18}H_{37}Cl_3Si$) (OTS) qui est désormais une référence de la littérature pour la fonctionnalisation des diélectriques de grille.

Nous avons montré que les meilleures mobilités ($\mu = 0.3 \text{cm}^2/\text{V.s}$) ont été obtenues avec le groupement pentafluorophenyl. Pour le phenyl et l'OTS les valeurs de mobilité étaient très proches de $0.1 \text{cm}^2/\text{V.s}$.

Ces fonctionnalisations ont engendré un décalage vers les tensions de seuil positives. Nous avons pu établir que ces résultats étaient dûs à une modulation de la densité de charges à l'interface oxyde de grille/pentacène. Ces résultats ont été discutés en terme d'interactions entre les dipôles et le pentacène.

Nous avons également mené une étude en température de substrat lors du dépôt effectué sur ces monocouches. Nous avons établi que les performances en mobilité augmentaient avec la température mais que le fait de chauffer le substrat lors du dépôt, pouvait créer des modifications de la structure de la SAM.

D'un point de vue morphologique, les observations menées par AFM ont montré que la taille des grains augmentait avec la température du substrat. Nos résultats sont discutés à la lumière des résultats obtenus par le biais d'une collaboration avec le CEA/LITEN sur des substrats identiques où le matériau semiconducteur est le PolyTriArylAmine (PTAA).

Par ailleurs, dans le cadre d'une collaboration avec le CreSTIC, nous avons étudié une méthode dynamique qui nous permet d'étudier les effets d'hystérésis présents au sein des OFETs et de s'en affranchir lors des mesures.

Nous avons montré que l'amélioration des performances des OFETs est fortement liée à la compréhension du transport au niveau de l'interface semiconducteur/diélectrique de grille. Une des méthodes de contrôle de cette interface est la fonctionnalisation du diélectrique de grille par des SAMs. En terme de perspectives, cette fonctionnalisation peut être étendue aux contacts de source et drain afin d'améliorer les résistances de contacts très importantes dans les OFETs. Les composants réalisés et les performances des transistors permettent d'envisager des applications comme les capteurs, les adressages d'écrans ou les circuits logiques simples.

Annexes

Annexe A

Caractérisation des phénomènes d'hystérésis : La méthode de la tension de grille pulsée

Cette partie traite des phénomènes d'hystérésis présents au sein des OFETs. Nous proposons dans ce chapitre de s'affranchir de ce phénomène par l'utilisation d'une méthode dynamique : l'application d'une tension pulsée sur l'électrode de grille. Cette étude est le fruit d'une collaboration avec le CReSTIC (Centre de Recherche en Sciences et Technologies de l'Information et de la Communication) de l'université de Reims dont nous présentons les premiers résultats [125].

A.1 Les phénomènes d'hystérésis dans les OFETs

Comme nous avons pu le voir au cours de cette thèse, les phénomènes d'hystérésis sont récurrents dans les caractéristiques de transfert. Ils ont été observés à la fois avec des diélectriques organiques et inorganiques ainsi que pour différents semiconducteurs p et n [126]. Différents décalages de tension seuil (positifs ou négatifs) ont été observés selon le signe de la tension de grille [127][128]. Ce phénomène d'hystérésis est souvent lié à la présence de pièges au niveau de l'oxyde ou au niveau de l'interface oxyde/semiconducteur organique.

A l'heure actuelle, les mécanismes de piègeage dépiégeage ne sont toujours pas définis mais font l'objet de nombreuses études [129][130]. A titre d'exemple, des calculs ab-initio ont suggéré que des pièges provenaient de liaisons hydrogènes pendantes présentes dans la couche active de pentacène [131][132].

Ces dégradations ne sont pas seulement visibles pour les semiconducteurs de type p, Chesterfield et al. ont observé des décalages en tension seuil pour des semiconducteurs de type n [133]. La présence de ces pièges à l'interface et spécialement les phénomènes d'hystérésis affectent très sérieusement les caractéristiques transistors et rendent parfois compliqué l'extraction de paramètres comme la mobilité ou la tension seuil V_T .

Alors que les valeurs d'hystérésis pour les diélectrique inorganiques n'excèdent pas 1 V, des valeurs de 15 V sont obtenues pour des diélectriques à base de polymères [134]. Ces derniers peuvent être divisés en deux classes, les hystérésis "permanents" et les hystérésis "dynamiques". Bien que les hystérésis "permanents" puissent être employés pour le stockage de données [135], les hystérésis "dynamiques" posent de réels problèmes pour le design de circuits intégrant des OFETs. En effet cette intégration exige une certaine stabilité. Les états "On" et "Off" fixés par la tension seuil qui leur est appliquée peuvent subir les effets d'hystérésis et décaler la tension de fonctionnement. Le circuit intégrant ce composant ne pourra pas fonctionner correctement.

Pour s'affranchir de ces effets parasites, nous nous sommes inspirés d'une méthode dynamique de tension de grille pulsée développée par Leroux et al. [136] pour les transistors MOS (Métal Oxyde semiconducteur) classiques (Figure A.1).

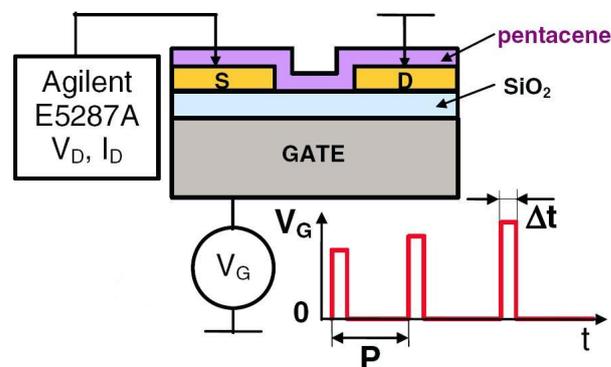


Figure A.1 : Description expérimentale de la méthode de la tension de grille pulsée.

Elle consiste à appliquer un pulse de tension sur la grille pendant une durée Δt selon une période P. La tension V_d , en régime saturé ou linéaire est maintenue constante pendant la durée des pulses. Le courant de drain I_d est mesuré pendant la durée du pulse.

A.2 Caractérisation statique de l'hystérésis

Nous avons dans le cadre de ce travail, comparé les mesures effectuées en continu et celles réalisées en dynamique pour diverses durées et fréquences de pulse pour différents OFETs à couche active de pentacène. Pour ce faire, nous avons réalisé deux échantillons A et B. Sur un échantillon A composé d'un oxyde de silicium de 10 nm et d'électrodes d'or (rapport W/L de 200 avec $L_g = 1\mu m$), nous avons effectué une croissance de pentacène à 0.1 \AA/s avec une épaisseur de 250 \AA . Nous présentons ici les caractéristiques de transfert de ce composant avec une méthode statique ("pas" de mesure de 100 mv/s) (Figure A.2). On observe une hystérésis marqué donnant deux valeurs de tensions seuil et deux valeurs de mobilité différentes correspondant à l'aller et au retour du balayage.

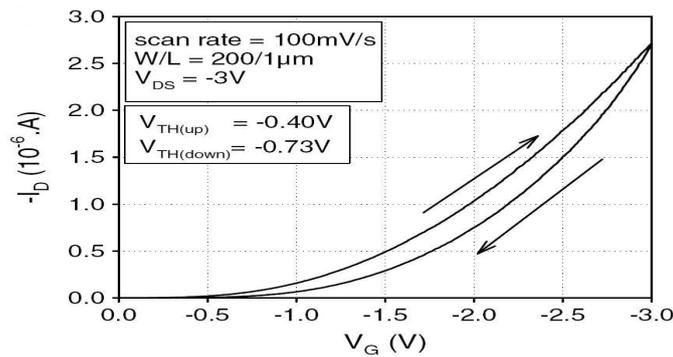


Figure A.2 : Mesure statique du composant A.

On applique à ce composant une série d'états "On" ($V_g = -3 \text{ V}$ et $V_d = -6 \text{ V}$) et d'états "Off" ($V_g = V_d = 0 \text{ V}$) séparés par des cycles de repos de 500 secondes (Figure A.3).

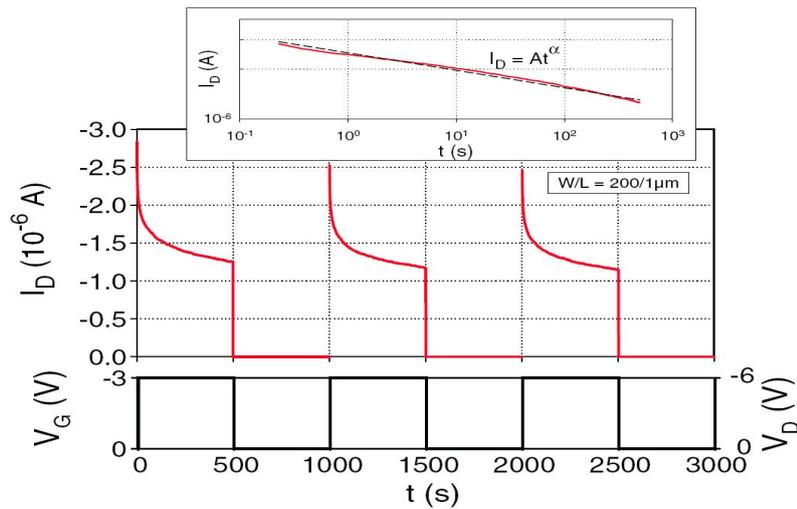


Figure A.3 : Variation du courant I_d selon des états "On" et "Off".

On remarque que pendant l'application d'une tension de grille négative, le courant entre les électrodes de source et drain diminue en fonction du temps. Ces mesures effectuées par application d'un créneau en tension sont reproductibles. Le courant diminue selon une loi de puissance de type $I_d = At^{-\alpha}$ avec $\alpha = 0.11$ (Figure A.3). Cette diminution s'explique par la présence de pièges à l'interface pentacène/diélectrique [137][138]. Selon certaines études [139], on peut considérer l'état "On" comme une période de piégeage et l'état "Off" comme une période de dépiégeage.

Par la suite, nous avons restreint notre intervalle de tension de grille de - 2.7 V à - 3 V pour des durées de 5 secondes et nous avons observé la variation du courant de drain I_d (Figure A.4).

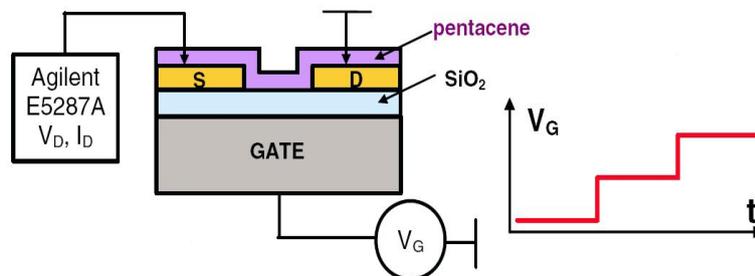


Figure A.4 : Dispositif expérimental de la caractérisation en régime statique.

Nous avons constaté qu'en augmentant la tension de grille V_g d'une tension négative (-2.7 V) à une tension encore plus négative (-3 V), le courant de drain variait selon l'augmentation de la tension de grille mais aussi qu'il diminuait pendant la durée du créneau. De plus nous avons également remarqué qu'à chaque changement de valeur de tension de grille, l'état du système dépendait de l'état précédent. On peut supposer que cet effet est dû aux successions d'effets de piégeage/dépiégeage ainsi qu'aux temps de relaxation. Enfin, lorsqu'on effectue les mesures inverses, c'est à dire partir d'une tension de grille fortement négative à une tension moins négative, le courant de drain reste constant durant le temps de mesure (Figure A.5). On peut alors conclure sur le fait que le courant est plus élevé pour l'aller que pour le retour. De ce fait, l'hystérésis observé (Figure A.6) crée un décalage en tension seuil dépendant de la vitesse de balayage lors de la mesure. Plus la mesure sera lente, plus l'hystérésis sera important.

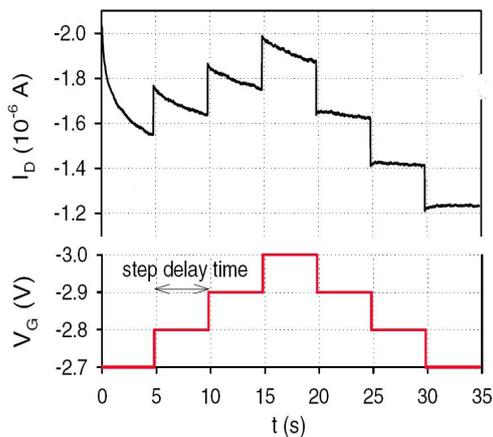


Figure A.5 : Mesures du courant I_d en balayage aller et retour.

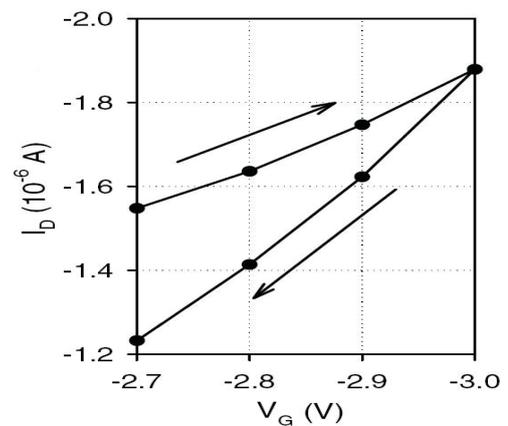


Figure A.6 : Caractéristiques de transfert en balayage aller et retour.

Dans le but de réduire cet effet d'hystérésis pour l'extraction des paramètres des composants, nous proposons une méthode dynamique basée sur l'application sur l'électrode de grille, de pulses de tension dont l'amplitude varie de 0 à -3 V alors que la tension de drain est maintenue constante.

A.3 Méthode dynamique de la tension de grille pulsée

Nous avons choisi pour cette méthode, d'observer le courant de drain en appliquant des pulses en tension de grille variant de 0 à - 3 V en aller et retour pour différentes périodes de pulse P (100 ms et 1 s) et différentes valeurs de durée Δt (1, 100 et 500 ms correspondant à des cycles de 0.1, 10 et 50 %). Une illustration de la méthode est donnée figure A.7.

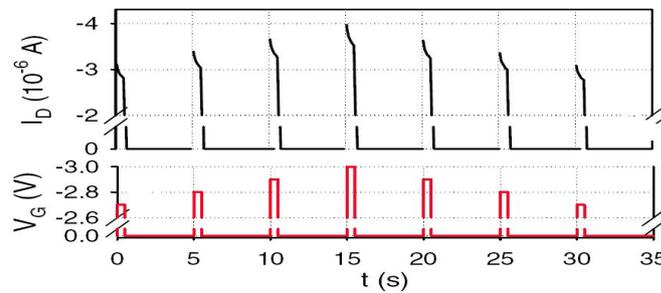


Figure A.7 : Description expérimentale de la méthode dynamique.

Cette méthode a été utilisée pour étudier deux composants. Le composant A présenté précédemment et le composant B qui est constitué d'un oxyde beaucoup plus épais (250 nm) et d'une épaisseur de pentacène de 600 nm (Rapport W/L de 20 et $L_g = 50\mu m$). Les valeurs présentées dans les figures qui suivent ont été obtenues en régime saturé (Composant A $V_d = -3$ V et Composant B $V_d = -20$ V).

La figure A.8 représente les caractéristiques de transfert du composant A obtenues avec la méthode dynamique pour une période P de 1 seconde et 3 valeurs de Δt de 1, 100 et 500 ms correspondant à un cycle de 0.1, 10 et 50 %. La figure A.9 montre quant à elle les décalages en tension seuil $\Delta V_T/V_{T0}$ pour différents cycles de balayage aller et retour. ($\Delta V_T = V_{Taller} - V_{Tretour}$ et V_{T0} représente la tension seuil). Sur cette même figure est représentée la variation relative de la mobilité $\Delta\mu/\mu_0$ avec μ_0 la valeur de la mobilité.

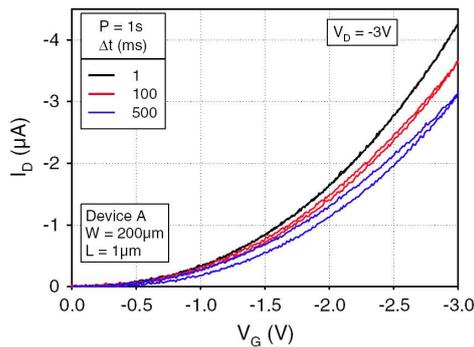


Figure A.8 : Caractéristiques de transfert du composant A obtenues avec la méthode dynamique.

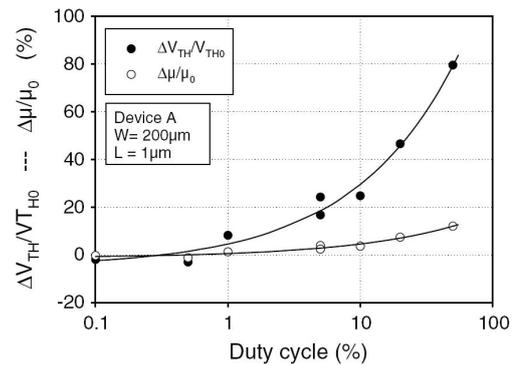


Figure A.9 : Décalages en tension seuil et variation relative de la mobilité pour différents cycles. (Composant A).

On remarque sur la figure A.8 que pour un cycle de 0.1 % ($\Delta t=1\text{ms}$), les balayages aller et retour sont superposées. On constate aussi sur la figure A.9 que pour des cycles inférieurs à 0.1 %, les valeurs de tensions seuil et de mobilité ne sont pas affectées par les phénomènes d'hystérésis et semblent indépendants des conditions de mesures. On note également que ces phénomènes ont des répercussions beaucoup plus importantes sur la tension seuil que sur la mobilité.

Nous avons également réalisé ces mêmes mesures en changeant à la fois l'épaisseur de l'oxyde et l'épaisseur du film de pentacène. Les résultats apparaissent sur les figures A.10 et A.11. Nous avons varié les durées de pulses Δt (de 1 à 75 ms) séparés par une période P de 100 ms.

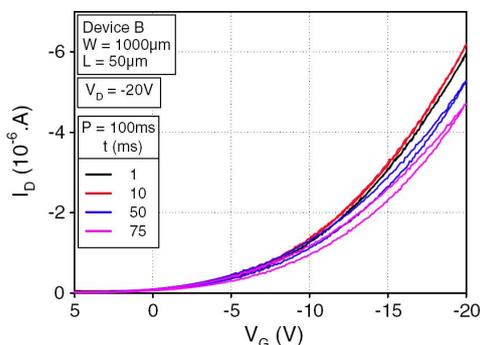


Figure A.10 : Caractéristiques de transfert du composant B obtenues avec la méthode dynamique.

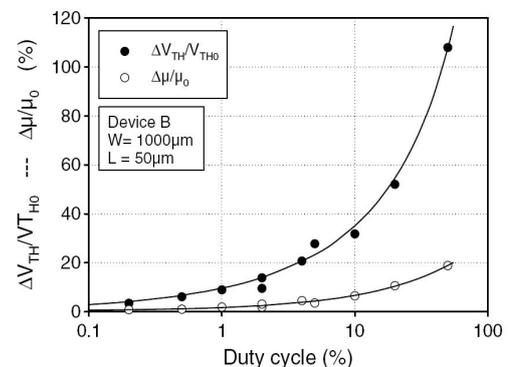


Figure A.11 : Décalages en tension seuil et variation relative de la mobilité pour différents cycles. (Composant B).

Tout comme le composant A, lorsqu'on effectue un cycle inférieur à 5%, les variations de la tension seuil et de la mobilité restent constantes. Dès que l'on augmente la durée des pulses, ces variations augmentent beaucoup plus pour la tension seuil que pour la mobilité. Ces résultats montrent bien l'efficacité de la méthode pour caractériser des OFETs pour tout type de configuration.

Les expériences précédentes montrent les répercussions que peuvent avoir les hystérésis sur l'extraction des paramètres. Si on considère que le piégeage a lieu pendant la durée du pulse Δt , en gardant Δt constant et en variant P, on peut analyser l'effet du dépiégeage sur les caractéristiques des OFETs.

Dans la figure A.12, on a tracé les caractéristiques de transfert du composant A pour $\Delta t = 1$ et 100 ms en variant P de 10 ms à 5 s.

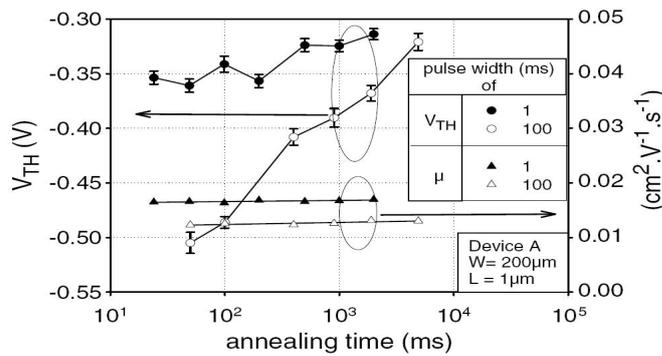


Figure A.12 : Représentation de la tension seuil et de la mobilité en fonction du temps de la période et de la durée des pulses.

Pendant la durée des pulses Δt , les charges sont piégées et pendant $P-\Delta t$, les charges sont libérées. Pour une même quantité de charges piégées, il est possible de voir l'effet du temps de libération des pièges sur la tension seuil et la mobilité. On constate que la mobilité est très peu affectée par ce temps de passivation alors que la tension seuil est fortement dépendante de cette durée spécialement pour des pulses longs (100 ms).

A.4 Conclusion

Avec la méthode dynamique de pulses en tension sur l'électrode de grille, nous avons montré qu'il était possible de s'affranchir des effets d'hystérésis présents au sein des OFETs. Il est également possible de déterminer les valeur des paramètres transistors comme la mobilité ou la tension seuil en corrigeant ces veurs par la disparition des effets de piégeage/dépiégeage de charges responsables des hystérésis.

Cette méthode développée récemment avec le CReSTIC n'a pas pu être élargie dans le cadre de notre étude avec nos échantillons mais des mesures sont en cours concernant les effets des SAMs sur les effets d'hystérésis.



Gate pulse electrical method to characterize hysteresis phenomena in organic field effect transistor

C. Petit^{a,*}, D. Zander^a, K. Lmimouni^b, M. Ternisien^b, D. Tondelier^{b,1}, S. Lenfant^b, D. Vuillaume^b

^a Centre de Recherche en STIC, CReSTIC, UFR Sciences, Reims, France

^b Molecular Nanostructures and devices group, Institute for Electronics, Microelectronics and Nanotechnology, CNRS, University of Lille, Avenue Poincaré, F-59652 cedex, Villeneuve d'Ascq, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 31 March 2008

Received in revised form 1 July 2008

Accepted 12 July 2008

Available online 29 August 2008

PACS:

72.80.Le

73.61.Ph

85.30.De

Keywords:

Organic field effect transistors

Hysteresis

Trapping–detrapping effect

ABSTRACT

Hysteresis phenomena in the current–voltage characteristics of organic thin-film transistors (OTFTs) between the up and down sweeps are commonly observed. This hysteresis behavior is strongly affected by the trapping–effect. In this work, we present a new experimental technique to study these phenomena. The technique is based on the time-dependent drain current measurements as a function of a pulsed gate voltage. The decay of the drain current observed when a gate bias is applied to the gate electrode is correlated to the trapping–detrapping effects in the silicon oxide and/or at the organic semiconductor/silicon oxide interface. We show how to use this pulse gate electrical method to characterize the true device performances (threshold voltage, carrier mobility) of pentacene organic field effect transistors (OFETs) with SiO₂ gate dielectric under different pulsed conditions, avoiding the pitfalls due to the presence of the hysteresis effect when using classical static data analysis methods. Moreover, we demonstrate that the charge carrier mobility is less affected by the trapping and detrapping phenomena than the threshold voltage.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

OFETs have gained increasing interest for their low cost and large area electronics applications such as drivers for flat-panel displays [1], electronics identification tags [2] and flexible displays [3]. Charge carrier mobility in OFETs is already comparable to amorphous silicon-based transistors [4]. Values of about a few cm² V^{−1} s^{−1} have been demonstrated for OFETs made of sublimated films (e.g. pentacene). However, to optimize the device characteristics of OTFTs, it is important to understand the charge transport mechanisms [5–8]. The hysteresis phenomena in the drain current–gate voltage (I_D – V_G) characteristics and time-dependent drain current changes under constant

gate voltages are a major issue in the development of OFETs. Hysteresis effect in the I_D – V_G characteristics is widely observed [9]. Several research groups investigated the hysteresis and/or constant gate voltages induced instability of pentacene TFTs with SiO₂ gate dielectric films [10]. A main source of this hysteresis effect observed on OFETs is probably associated with the trapped electrons at the pentacene/dielectric interface [11,12]. The presence of traps and interface charges can strongly affect the electrical characteristics [13] and especially, the presence of this hysteresis complicates the extraction of confident device parameters (e.g. threshold voltage and carrier mobility). Moreover, the electrical reliability of OFETs that is crucial for integration in large-area applications and the underneath physical mechanisms are not yet well known. All these reasons prompt the development of electrical device parameter characterization methods that are not affected by hysteresis phenomena. The reversible memory effect

* Corresponding author.

E-mail address: christian.petit@univ-reims.fr (C. Petit).

¹ Present address: CEA/LPICM, Ecole Polytechnique, Palaiseau, France.

due to extrinsic trap states and the bias stress effect must be separated in data analysis.

In conventional silicon metal oxide semiconductor FET (MOSFET) technology, no hysteresis is observed on the I_D – V_G (drain current–gate voltage) or I_D – V_D (drain current–drain voltage) characteristics. Moreover, when a constant gate voltage and drain-source voltage are applied on the device, no variation of the drain current with the time is observed. On the other hand, hysteresis effect is observed in high K dielectrics development. To characterize and to measure the I_D – V_G hysteresis behavior, a gate pulse technique has been proposed by Leroux et al. [14].

In this paper, we take advantages of a gate pulse method introduced by Leroux et al. [14] and we demonstrate how to adapt this technique to the specific behavior of OFET. We present and analyze a study on transient current characteristics under constant gate and drain-source voltage. From this study, we try to explain the hysteresis in the current-voltage characteristics due to the measurement method, and we propose a gate pulse electrical measurement method derived of the one proposed in the high K dielectrics, to perform I_D – V_G and I_D – V_D characteristics.

2. Device fabrication and experimental details

The OTFTs used in this work are fabricated on highly doped n-type silicon substrate ($<0.005 \Omega \text{ cm}$) covered with a thermally grown silicon oxide (SiO_2) layer. The back Si serves as a gate electrode and the SiO_2 as a gate insulator. Bottom contact source-drain contacts (Ti/Au) were patterned by e-beam lithography with a ratio W/L (channel length L and channel width W) equal to $200 \mu\text{m}/1 \mu\text{m}$ for device A and by optical lithography with a ratio W/L $1000 \mu\text{m}/50 \mu\text{m}$ for device B. The silicon oxide thicknesses were equal to 10 nm for device A and 250 nm for device B. All the wafers were treated with UV/ O_3 plasma treatment before pentacene deposition. A pentacene layer was vacuum evaporated at $0.1 \text{ \AA}/\text{s}$ on drain/source (D/S) titanium/gold electrodes and with a substrate maintained at the room temperature. The thickness of the active layer of pentacene was 25 nm in device A and 60 nm in device B.

Device characteristics were measured in a shielded dark box in ambient air and at room temperature with a micro-manipulator probe station. Sense measurements, constant voltages and pulse gate voltages were performed with an Agilent 5270B semiconductor parameter analyser. A function of this analyser allows to carry out pulsed sweep measurements. The making of the pulsed gate measurements is given below.

3. Characterization of the hysteresis

Fig. 1 shows the transfer characteristics (I_D – V_G) for device A ($W/L = 200/1 \mu\text{m}$) with the static method using a step voltage of 100 mV/s (Fig. 1a), and using the pulse gate method (Fig. 1b), the details of the measurements are given below. With the static method we can observe a hysteresis in the current–voltage characteristic, whereas by using the pulse method, the hysteresis effect practically disappears. With the static method, we therefore can ex-

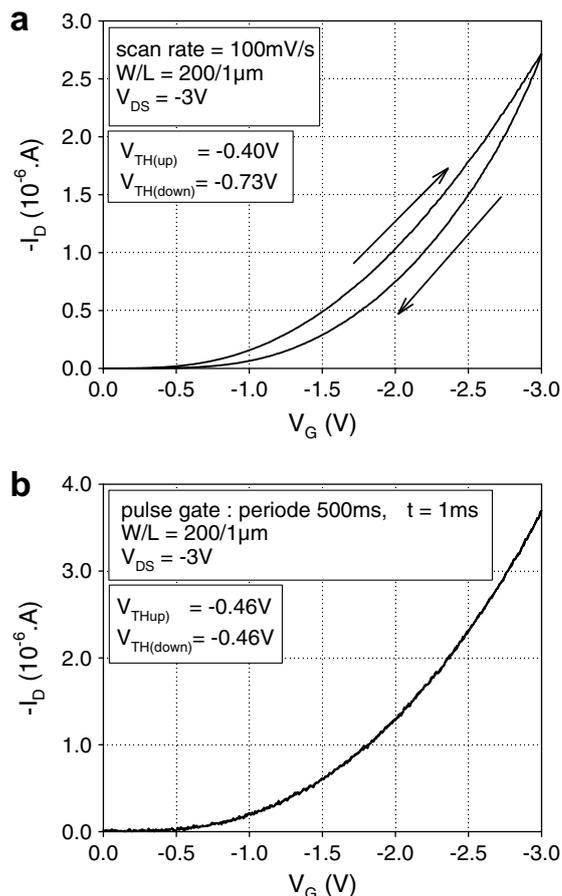


Fig. 1. Drain current versus gate voltage characteristics I_D – V_G for device A ($W/L = 200/1 \mu\text{m}$) in saturated regime ($V_D = -3 \text{ V}$), (a) with the static method for a sweep rate of 100 mV/s, $V_{\text{TH(up)}}$ is equal to -0.40 V and $V_{\text{TH(down)}}$ is equal to -0.73 V . (b) With a gate pulse electrical method, $V_{\text{TH(up)}} = V_{\text{TH(down)}} = -0.46 \text{ V}$.

tract two values of threshold voltage (V_{TH}) and two values of carrier mobility (μ), the first for the up scan and the second for the down scan. We can see in Fig. 1b that V_{TH} and μ values are identical and independent of the measurement scan when done with the pulse voltage method.

Fig. 2 shows the transient drain current (I_D) as a function of the time when “on-state” and “off-state” cycles of 500 s are successively applied to the OFET. $V_G = -3 \text{ V}$ and $V_D = -6 \text{ V}$ corresponds to the “on-state” and $V_G = 0 \text{ V}$ and $V_D = 0 \text{ V}$ corresponds to the “off-state”, where V_G and V_D are the gate voltage and the drain-source voltage, respectively. In the “on-state”, the drain current decreases with the time. When a negative voltage is applied to the gate, an accumulation channel is formed and under the effect of the electric field between drain and source, a hole current circulates. In principle, this current should remain constant. In the saturated regime ($V_G = -3 \text{ V}$ and $V_D = -6 \text{ V}$), as well as in the linear regime (not shown here), the I_D versus time curve shows a decay of the drain current as a function of the time. In logarithm scale, shown in the inset of Fig. 2, this current decay follows a power law, $I_D = At^{-\alpha}$, with α equal to around 0.11. This decrease is usually explained by the presence of traps at the interface between the semiconductor and the oxide, and/or in the bulk of the organic semiconductor [15]. In the literature, some authors [11] suggested

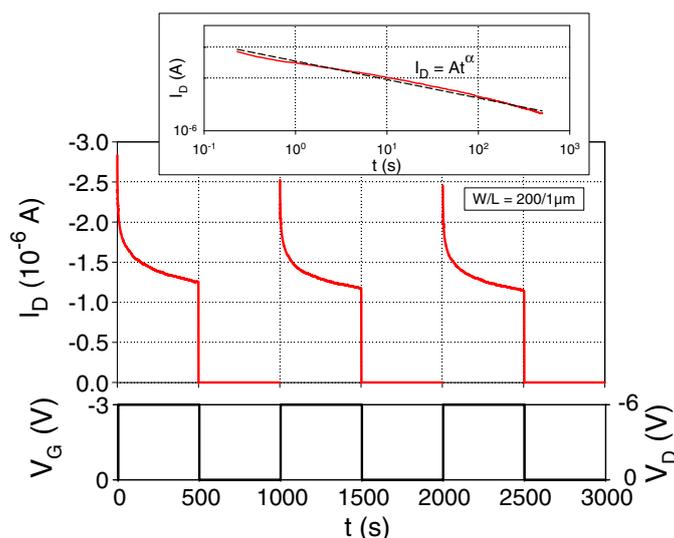


Fig. 2. Gate pulse voltage and time dependence of the drain current under on-state ($V_G = -3$ V, $V_D = -6$ V) and off-state ($V_G = 0$ V, $V_D = 0$ V) regime. In the insert, in solid line, I_D versus time in logarithm scale in the on-state regime, and in dotted lines, the data are fitted by a power law $I_D = At^{-\alpha}$.

that for the SiO_2 dielectric films, I_D decay was caused by electron traps at the organic-channel/inorganic-dielectric interface. In similar devices, other authors [16,17] suggested that the decrease of the drain current with time is due to the bias stress effect, and some of the possible causes for the bias stress are trapping inside the pentacene or at the dielectric interface.

This behavior is well reproducible for successive application of “on-state and off-state”, with almost the same initial I_D value at the beginning after each “on-state”. However, it is important to note that although the relaxation of the drain current is very fast when we switch from the on-state to the off-state (not seen on Fig. 2), if the duration of off-state is too short compared to that of on-state, I_D does

not regain its initial value at the next off-state to on-state switching. As proposed by several authors [10,11], we can consider that the on-state corresponds to a charge-trapping period and the off-state corresponds to a detrapping of the previously trapped charges.

Moreover, we have observed, not shown here, that if we apply a gate pulse train at a frequency of 10 Hz (with a gate voltage magnitude from 0 to -3 V), with a duty cycle below 10%, no drain current decrease is observed as a function of the time while with a static gate voltage (100% gate duty cycle), the decrease in drain current is around 65% after 1000 s.

The last observations have consequences during I_D – V_G transfer characteristics measurement. In the static mea-

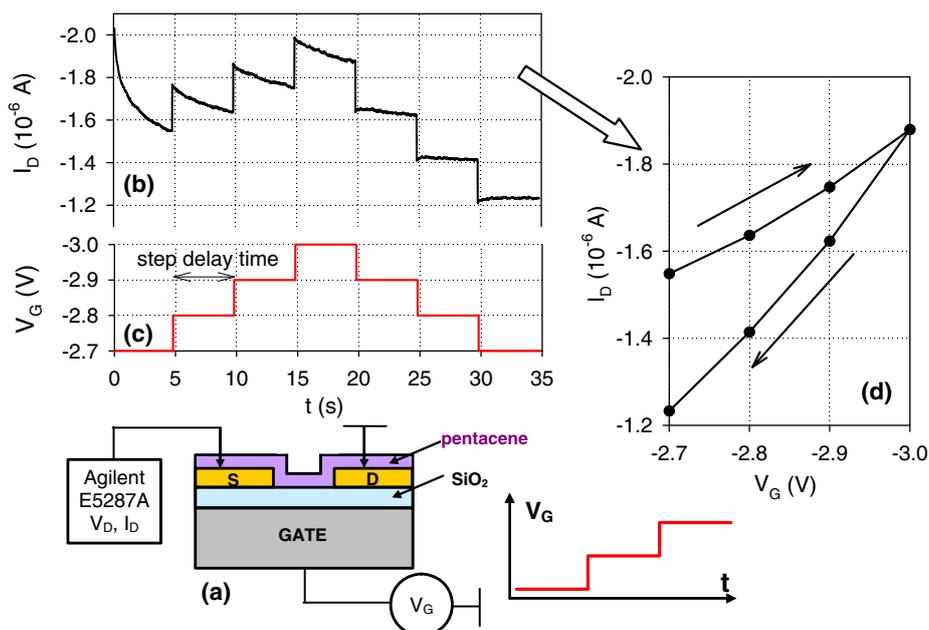


Fig. 3. (a) Experimental setup describing the static method. (b) Drain current as a function of the time for the up and down sweeps when successive steps are applied to the gate. (c) Successive steps gate voltage (characterized by the sweep rate in V/s). (d) Transfer characteristics I_D – V_G for the up and the down scans. The points correspond to the value of the current I_D at the end of the step voltage V_G .

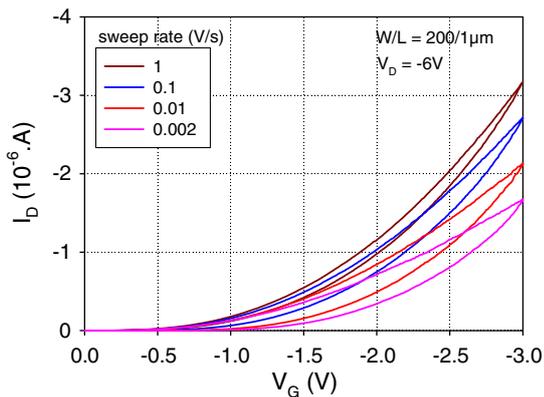


Fig. 4. Drain current versus gate voltage characteristics I_D-V_G for different sweep rate values (0.002 to 1 V/s) for device A ($W/L = 200/1 \mu\text{m}$) in the saturated regime ($V_D = -6 \text{ V}$).

surement (Fig. 3), when the gate bias V_G switches, step by step, from a negative value to a more negative value (up scan in Fig. 1a), we observe an extra drain current [12] and during the step delay time (measurement), this drain current decays. On the other hand, the measurement at the time $t + 1$ is affected by the trapping/detrapping phenomenon occurring during the measurement at the time t . When V_G switches from a negative value to a less negative value, the drain current stays about constant during the step delay time. Consequently, for the same V_G , more current is measured during the up scan than during the down scan, causing the observed hysteresis. Fig. 4 shows the transfer characteristics obtained on the same device for different sweep rates. We can observe that the threshold voltage (V_{TH}) shift, between the up and down sweeps, depends on the sweep rate, and so on the measurement conditions. From this result, we can conclude that the lower the value of the sweep rate is, the more important the hysteresis would be.

In order, to avoid the detrimental of hysteresis and trapping/detrapping effects in the extraction of the device parameters, we propose a dynamic method based on gate voltage pulse. We saw earlier that if we applied on/off cycles on the OFET, the drain current regains its initial value if the on-off time ratio is properly chosen. Consequently, it should be possible to measure the drain current as a function of the gate voltage, without that the measurement at the time $t + 1$ is affected by the measurement at the time t .

The principle of the experiment is shown in Fig. 5. A voltage pulse with a magnitude V_G , a pulse width Δt and a period P is applied to the gate. The drain-source voltage V_D , in saturated or linear regime, is held constant and we measured the drain current during the pulse. To perform the measurements, we use a function of the Agilent 5270B. This function sets the setup parameters (magnitude of the peak, width and period) which determine the pulsed sweep measurement conditions as shown in Fig. 5a. The drain current measurement is performed during the pulse width, one measurement by pulse is realized (the integration time setting is ignored).

Charge trapping on bulk and/or interface traps occurs during the width pulse Δt . During $(P-\Delta t)$, the bulk and/or interface traps effects are annealed. The annealing of whole or a part of these effects is observed during the time, i.e. when V_G is equal to 0 V. If the duty cycle is correctly adapted, the hysteresis phenomenon is not observed (see Fig. 5d), V_{Th} and μ values become independent to the measurement conditions.

4. Experimental results using the pulse gate method

We used this technique to measure the transfer characteristics of two different devices (A and B, see Section 5) in both the saturation and linear regimes. The saturation data were analyzed by plotting the square root of the drain cur-

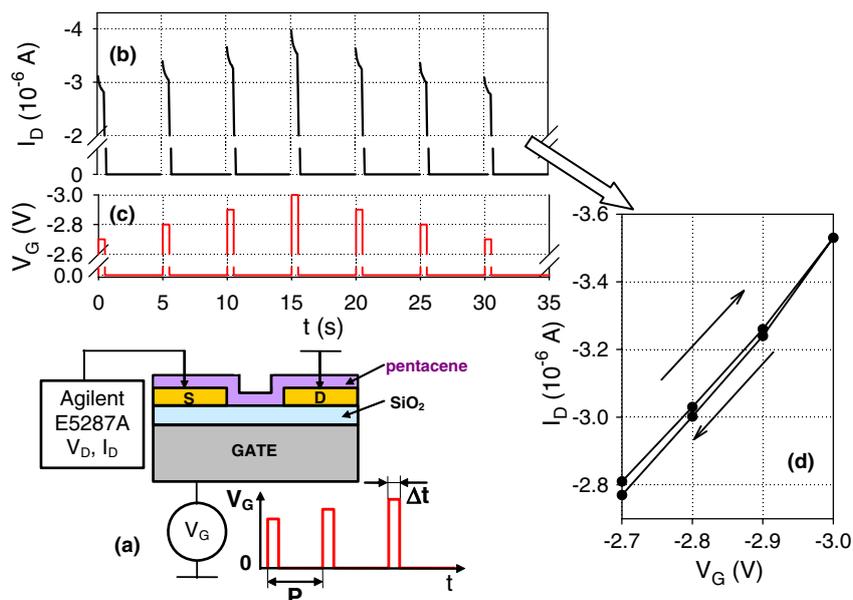


Fig. 5. (a) Experimental setup describing the dynamic method. (b) Drain current as a function of the time for the up and down sweeps when successive pulses are applied to the gate. (c) Successive gate pulses (characterized by a magnitude V_G , a pulse width Δt and a period P). (d) Transfer characteristics I_D-V_G for the up and down scans. The points correspond to the value of the current I_D at the end of each pulse V_G .

rent (I_D) as a function of the gate voltage. The slope of the fit to the linear portion of this plot, above the threshold, yields the field effect mobility, while the gate voltage intercept of the fit line determines the threshold voltage. The mobility, μ , was evaluated in the saturation region by the classical equation:

$$I_D = \frac{W}{2L} \mu C_i (V_G - V_{TH})^2,$$

where I_D is the drain current density, W and L are the channel width and length, respectively, C_i is the insulator capacitance, and V_G and V_{TH} are the gate and threshold voltage, respectively. Fig. 6a shows the I_D-V_G characteristics for device A, obtained with the dynamic method based on gate voltage pulse, for a period P equal to 1 s and three values of Δt equal to 1, 100 and 500 ms, corresponding to a duty cycle of 0.1, 10 and 50%, respectively. Fig. 6b represents the relative shift between the up and down sweeps $\Delta V_{TH}/V_{TH0}$, with $\Delta V_{TH} = V_{TH(down)} - V_{TH(up)}$ and V_{TH0} is the value of the threshold voltage with a duty equal to 0.1% (the up and down curves are superimposed), as a function of the duty cycle. In the same figure, we have also represented the relative variation of μ between the up and down sweeps $\Delta\mu/\mu_0$ ($\Delta\mu = \mu_{down} - \mu_{up}$) and μ_0 is the carrier mobility with a duty cycle equal to 0.1%. For a duty cycle equal to 0.1% (also for 0.5 and 1%, but not shown here), we show that the I_D-V_G up and down curves are superimposed. As a result,

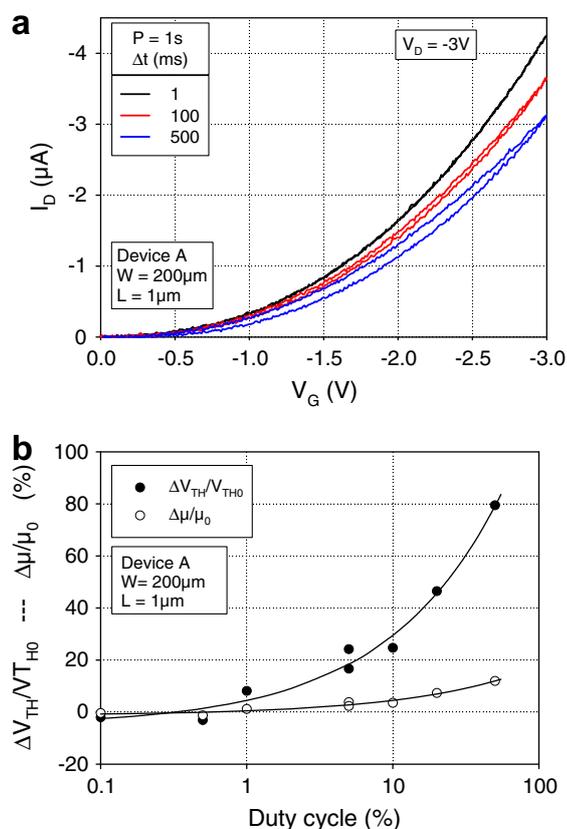


Fig. 6. (a) Drain current versus gate voltage characteristics I_D-V_G as a function of the duty cycle (0.1, 10 and 50%) for device A ($W/L = 200/1 \mu\text{m}$) in saturated regime ($V_D = -3 \text{ V}$). (b) Relative variation of V_{TH} and relative variation of μ between the up and down sweeps as a function of the duty cycle. The lines are only a guide for eyes.

for a duty cycle lower than 1%, V_{TH} and μ are not affected by trapping/detrapping hysteresis effects and so are independent to the measurement conditions. Moreover, it is important to note that, compared to V_{TH} variation, the carrier mobility variation is less affected by these effects.

Fig. 7a and b show the results of the same experiments for device B, the transfer characteristics for different duty cycles ranging from 1% to 75%, and $\Delta V_{TH}/V_{TH0}$ and $\Delta\mu/\mu_0$ extracted from the I_D-V_G characteristics, as a function of the duty cycle. As shown in device A, $\Delta V_{TH}/V_{TH0}$ and $\Delta\mu/\mu_0$ remain approximately constant for a duty cycle lower than 5% and a large variation of V_{TH} and a small variation of μ are observed when the duty cycle is increased above 5%. The last results show that to characterize the OFETs, the gate pulse electrical method can be applied whatever the device geometries (e.g. for large and submicrometer OFET).

The previous experiments showed the effect of charge trapping on the OFET parameter extraction. If we assume, as discussed previously and in Refs. [11,12], that the bulk and/or interface trapping occurs during the pulse width Δt and the detrapping occurs during the time $(P-\Delta t)$, whole or a part of the bulk and/or interface traps effects can be annealed. By keeping Δt constant and by varying the pulse period, we can investigate the detrapping effect on the OFET parameters. We report in Fig. 8 the results of such experiments where I_D-V_G characteristics are measured at two constant pulse durations ($\Delta t = 1 \text{ ms}$ and

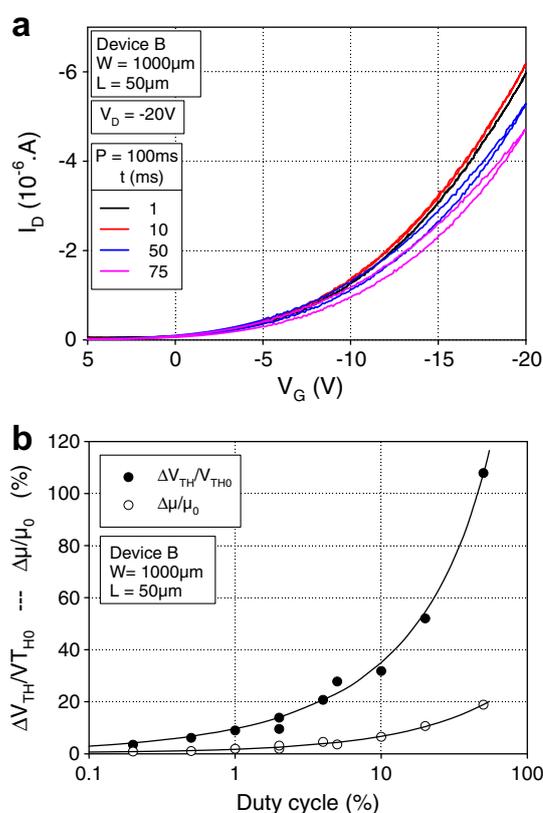


Fig. 7. (a) Drain current versus gate voltage characteristics I_D-V_G for different duty cycle values (ranging from 1 to 75%) for device B ($W/L = 1000/50 \mu\text{m}$). (b) Relative variation of V_{TH} and relative variation of μ for the up and down scans as a function of the duty cycle for device B. The lines are only a guide for eyes.

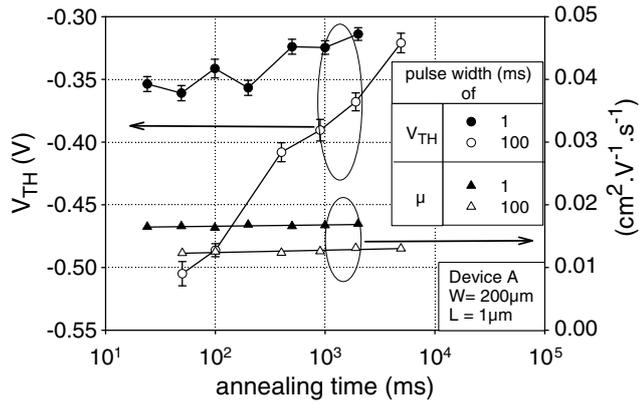


Fig. 8. Threshold voltage and carrier mobility as a function of the annealing time for two value of the trap-effect time of 1 and 100 ms.

100 ms) while varying the period of the pulses between 10 ms and 5 s. During the pulse duration, charges are trapped and during the time $P-\Delta t$, charges are detrapped. For the same quantity of trapped charges, it is possible to see the annealing time effect on V_{TH} and the carrier mobility (μ). It is clear that μ is weakly affected by the annealing time, while V_{TH} , which varies as a function of the ratio between annealing and trapping times, is much more affected and, especially when using a long pulse duration (i.e. allowing a larger charge carrier trapping). After a long period (detrapping), V_{TH} tends to its “intrinsic value”. These experimental results demonstrate that the trapping/annealing mechanism must be considered to explain the V_{TH} variations in the hysteresis phenomena.

5. Conclusion

In summary, we have shown that when a gate pulse voltage, with an appropriated duty cycle, is applied on the gate of an OFET, no drift of the drain current is observed which is not the case in a constant voltage. We also

demonstrated that with a gate pulse electrical method, it is possible to perform I_D-V_G characteristics on OFET and to limit the hysteresis effects due to up and down sweeps. The device parameters (threshold voltage, charge carrier mobility) can be extracted without suffering from the hysteresis effect induced by the charge trapping/detrapping phenomenon (during the up and down scans), especially before and after bias stress studies. We applied this technique on OFET with a large range of channel length, i.e. from 50 μm down to 1 μm . Finally, we saw that with this dynamic method based on gate voltage pulse, it is possible to investigate the trapping/detrapping phenomenon in OFET.

References

- [1] T.N. Jackson et al, IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron. 4 (1998) 100.
- [2] Y. Watanabe, K. Kudo, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 223505.
- [3] G. Horowitz, J. Mater. Res. 19 (2004) 1946.
- [4] C.D. Dimitrakopoulos, P.R.L. Malenfant, Adv. Mater. 14 (2002) 1999.
- [5] C.R. Newman, C.D. Frisbie, D.A. da Silva Filho, J.-L. Bredas, P.C. Ewbank, K.R. Mann, Chem. Mater. 16 (2004) 4436.
- [6] F. De Angelis, L. Mariucci, S. Cipolloni, G. Fortunato, J. Non-Cryst. Solids 352 (2006) 1765.
- [7] A.R. Völkel, R.A. Street, D. Knipp, Phys. Rev. B 66 (2002) 195336.
- [8] S. Cipolloni, L. Mariucci, A. Valletta, D. Simeone, F. De Angelis, G. Fortunato, Thin Solid Films 515 (2007) 7546.
- [9] T. Jung, A. Dodabalapur, R. Wenz, S. Mahapatra, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 182109.
- [10] D.K. Hwang, K. Lee, J.H. Kim, S. Im, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 093507.
- [11] G. Gu, M.G. Kane, J.E. Doty, A.H. Firester, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 243512.
- [12] G. Gu, M.G. Kane, S.-C. Mau, J. Appl. Phys. 101 (2007) 014504.
- [13] C. Erlen, F. Brunetti, P. Lugli, M. Fiebig, S. Schiefer, B. Nickel, in: Proceedings of the Sixth IEEE Conference on Nanotechnology, 2006, IEEE-NANO 2006.
- [14] C. Leroux, J. Mitard, G. Guibaudou, X. Garros, G. Reimbold, B. Guillaumot, F. Martin, IEDM Tech. Dig. (2004) 30.1.7.
- [15] S. Scheinert, K.P. Pernstich, B. Batlogg, G. Paasch, J. Appl. Phys. 102 (2007) 104503.
- [16] T. Jung, A. Dodabalapur, R. Wenz, S. Mohapatra, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 182109.
- [17] L.L. Chua, J. Zaumseil, J.-F. Chang, E.C.-W. Ou, P.K.-H. Ho, H. Sirringhaus, R.H. Friend, Nature (London) 434 (2005) 194.

Annexe B

**Self-Assembled Monolayers for
Electrode Fabrication and Efficient
Threshold Voltage Control of
Organic Transistors with Amorphous
Semiconductor Layer.**



Self-assembled monolayers for electrode fabrication and efficient threshold voltage control of organic transistors with amorphous semiconductor layer

Caroline Celle^a, Clément Suspène^a, Jean-Pierre Simonato^{a,*}, Stéphane Lenfant^b, Marc Ternisien^b, Dominique Vuillaume^b

^aCEA-Grenoble, LITEN/DTNM/LCH, 17, Rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9, France

^bMolecular Nanostructures and Devices Group, Institute for Electronics Microelectronics and Nanotechnology CNRS, Avenue Poincaré, F-59652 Cedex, Villeneuve d'Ascq, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 July 2008

Received in revised form 9 October 2008

Accepted 9 October 2008

Available online 18 October 2008

PACS:

68.35.bm

68.35.bj

73.61.Ph

Keywords:

Organic thin film transistor

Self-assembled monolayers

Threshold voltage

Electrodes

Amorphous organic semiconductor

ABSTRACT

In this paper we show that thiolated self-assembled monolayers (SAMs) can be used to anchor source–drain gold electrodes on the substrate, leading to excellent electrical performances of the organic field-effect transistor (OFET) on a par with those using a standard electrode process. Using an amorphous semiconductor and a gate dielectric functionalized with SAMs bearing different dipole moments, we demonstrate that we can tune the threshold voltage alone, while keeping nearly unchanged the other electrical properties (hole carrier mobility, I_{on}/I_{off} ratio, subthreshold swing). This differs from previous studies for which SAMs functionalization induced significant changes in all the OFET electrical performances. This result opens doors to design organic circuits using reproducible amorphous semiconductor based OFETs for which only the threshold voltage can be tuned on demand.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

During the past decade, research on new materials for organic thin film transistors (OTFT) has received a fast growing interest, resulting in significant improvements of the electrical performances and leading to promising demonstrators [1]. Various organic materials have been developed due to their electronic tunability by molecular design. Good intrinsic properties are now accessible, but interestingly the interface properties of these new organic

species with other materials have been less studied whilst they can lead to dramatic changes in OTFT behaviour [2].

For instance, it is possible to modulate charge injection from the electrodes into the semiconductors by modifying the surfaces of electrodes with self-assembled monolayers (SAMs) [3–6]. Chemically modifying the interface properties between organic semiconductor (OSC) and insulator can also lead to phenomena of overwhelming importance. One of the most remarkable effects was reported in 2005: Chua et al. showed that trapping of electrons at the semiconductor–dielectric interface by hydroxyl groups prevented most conjugated polymers to yield n-channel field-effect transistor conduction [7]. Interface engineering by SAMs to achieve control of channel conductance and/or

* Corresponding author. Tel.: +33 438781139; fax: +33 438785117.
E-mail address: jean-pierre.simonato@cea.fr (J.-P. Simonato).

charge carrier density has been reported, but the role of the SAMs is still controversial since it can result in several effects such as (i) changes in the molecular orientation in the OSC, (ii) neutralization of surface defects, (iii) modification of surface roughness, interface dipole and surface energy. In most cases, a combination of these effects is likely, some of them being certainly dependent on both the dielectrics and the OSCs. As a consequence, several transistors parameters are modified simultaneously, and this feature prevents a clear understanding of the effect of the SAMs.

For further development of organic electronics, it is mandatory to find a way to precisely control the threshold voltage of OFET. This is a strong constraint to allow a reliable design of organic circuitries. It could be very interesting to fabricate and study organic transistors with similar electrical properties (i.e. charge carrier mobility, I_{on}/I_{off} ratio and subthreshold swing) except for the threshold voltage, this latter being precisely controlled and adjusted. Up to now, gate dielectric interface variations leading to modification of the threshold voltage came-along with charge carrier mobility changes that have mainly been attributed to modifications of the semiconductor morphology [8–10]. The chain alignment of polymeric OSCs at the interface is a well known process which can induce significant improvement of the mobility. For instance, poly-(3-hexylthiophene) (P3HT) enhancement in mobility by SAM-treated silicon oxide is linked to the highly oriented crystals at the interface between the polymer and the dielectric [11–16]. A similar effect was also observed for other molecules such as thermally evaporated pentacene [10,13,17,18], PQT-12 [18] and more recently on a fused-ring thieno–thiophene polymer [19]. For instance, surface modification of the gate dielectric by surface chemistry (using SAMs) can lead to a better π – π stacking, resulting in an increase of the charge carrier mobility.

In the meantime, threshold voltage shifts were consistently observed, depending on the chemical nature of the SAMs. Thus, it was not possible to modify selectively the threshold voltage without modification of the overall electrical performances of the OFET, due to the interplay with changes in the structural organization of the OSCs.

In order to avoid any molecular ordering or crystallization effects, we decided to study the impact of organosilane self-assembled monolayers on OTFT fabricated with an amorphous OSC material. Despite the moderate hole mobility observed with PolyTriArylAmine (PTAA), this semiconductor material presents several advantages. It is easy to handle, to spin-coat from organic solutions, and thin films of PTAA exhibit excellent stability to air and light, thus, avoiding doping side-effect [20–25].

In addition to gate dielectric functionalization, SAMs have also been investigated to modify the surface properties of metal source–drain surfaces. This treatment improves the charge injection in the OSC, it can also help getting a better structural organization in the OSC film [26]. In this paper, we present an approach in which SAMs are used underneath the source–drain electrodes as an anchoring layer. Gold electrodes are made by metal evaporation directly on thiolated self-assembled monolayers. We demonstrate electrical performances identical to the

commonly used Ti/Au contacts made by lift-off. The benefit is a simplified one-step process, compatible with many substrates, including plastic ones.

Using these electrodes, we studied the effect of different SAMs at the dielectric/organic semiconductor interface on the electronic performances of the transistor, with the amorphous organic semiconductor PTAA. We demonstrate that threshold voltage can be significantly changed by choosing the orientation and magnitude of the molecule dipole, while other important parameters (charge carrier mobility, on/off ratio, subthreshold swing) are slightly affected, in contrast with previous results [8–17].

2. Thiol based SAM as anchoring layer for electrodes

Two types of devices with bottom gate/bottom contact geometry were fabricated on a heavily doped (100) silicon wafer (n^{++} , 2–5 m Ω cm) covered by a thermally grown silicon dioxide (200 nm). The source and drain electrodes of the first device were patterned by optical photolithography, followed by Ti (10 nm) and Au (90 nm) evaporation and lift-off. The second substrate was treated with piranha solution (H_2SO_4/H_2O_2 , 1/1 (v:v)), followed by oxygen plasma treatment (20 mTorr, 10 sccm O_2 , 10 W, 300 s) and immersion in a $HCl/H_2O_2/H_2O$ (1:1:8) mixture. The sample was then exposed to vapour-phase of 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTS) for 6 h under vacuum (10^{-2} mBar). The water contact angle measured on the SAM was $60^\circ \pm 2^\circ$ (Kruss DSA-10), which is in fair agreement with reported values [27,28]. The surface morphology of the organic layer was determined by imaging using a Veeco Dimension 3100 atomic force microscope (AFM) in tapping mode. We measured a root-mean square surface roughness of ~ 1 Å over a $1 \mu m^2$ area (2.3 Å over a $10 \mu m^2$ area), identical to the roughness of silicon oxide. Gold (90 nm) was then deposited by evaporation using photolithography techniques and etched by a solution of KI/I_2 . The measured RMS roughness value of the gold electrode surface was ~ 7 Å, which is much better than the roughness (~ 18 Å) obtained by Au deposition on Ti. These results are consistent with those reported recently by Janes and Coll [29], and in addition to the stability tests mentioned in this paper we tried the commonly used “Scotch® tape peel test”. We observed no difference between the two types of electrodes, both of them remaining unaffected by this test. A schematic device structure is presented in Fig. 1.

A 1 wt% solution of PTAA in toluene was spin-coated on both substrates and devices were annealed at $100^\circ C$ for 20 min. In both cases, uniform thin films of 50 nm, as measured by ellipsometry (Sopra ES4G spectroscopic ellipsometer) were obtained. No particular care was taken to prevent atmosphere contact since PTAA is an air-stable polymer. Electrical measurements were carried out on interdigitated source–drain transistors with channel length of $10 \mu m$ and channel width of $10,000 \mu m$ ($W/L = 1000$) with an Agilent 4156b semiconductor parameter analyser.

Typical transfer curves of both devices are presented in Fig. 2 in the saturation regime ($V_{DS} = -60$ V). The performances measured on 10 devices indicated that both

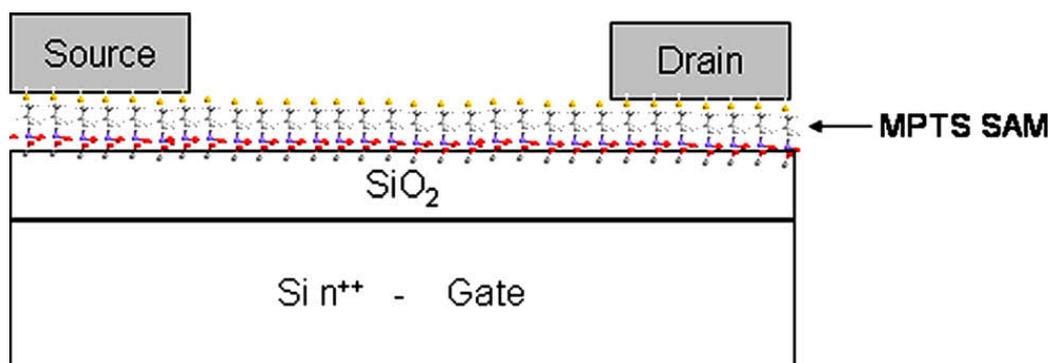


Fig. 1. Schematic structure of the devices with MPTS as anchoring layer for gold electrodes.

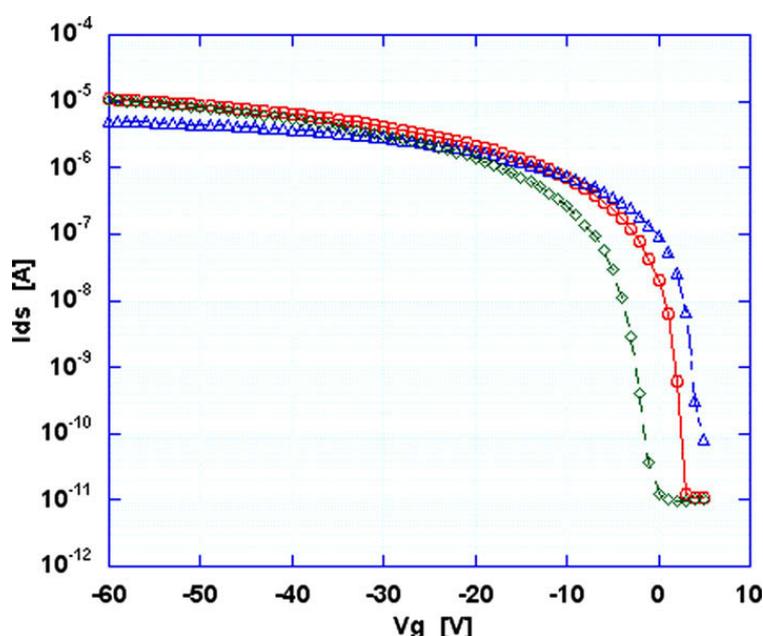


Fig. 2. Transfer curves of devices fabricated with PTAA as semiconductor, in the saturation regime ($V_{DS} = -60$ V) (a) Diamonds: Ti (10 nm)/Au (90 nm) (b) Circles: MPTS/Au (100 nm) (c) Triangles: MPTS/Au (100 nm) after removal of organics in the channel by O_2 plasma.

source–drain technologies led to very similar performances. The effective mobility of the devices is extracted from the slope of the current voltage characteristics according to the following equation

$$I_{ds,sat} = \frac{W}{2L} \mu_{sat} C_i (V_g - V_{th})^2 \quad (1)$$

where L is the channel length of the device, W is the channel width, and C_i is the gate dielectric capacitance. Capacitance of the SAM was neglected with regard to the 200 nm thickness of silicon dioxide, and according to recent results [9]. Charge carrier mobility values for both types of devices were similar ($2\text{--}5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), as well as I_{on}/I_{off} ratios ($>10^4$). A slight change of the threshold voltage was observed, this point will be discussed thereafter.

These results demonstrate that it is possible to fabricate substrates for OTFT using thiolated SAMs to anchor gold electrodes instead of chromium or titanium. Moreover, smooth surfaces for electrodes and channel are obtained

by this technique, which might be advantageous since surface roughness may be a critical parameter for organic transistor fabrication [30,31]. No significant differences were observed between the two systems, indicating that charge injection is not altered by this unconventional fabrication process.

3. Effect of different gate dielectric functionalization

As discussed in the introduction, self-assembled monolayers are known to strongly modify the OFET characteristics, leading generally to significant changes of electrical properties, notably for charge carrier mobility.

To study the effect of SAM molecules at the interface between dielectric and PTAA, we used devices made with the previously described MPTS/Au electrodes. The remaining SAMs in the channel were removed by O_2 plasma and trialkoxy or trichlorosilane reagents were used to synthesize SAMs with different terminal groups.

Six chemically different surfaces were prepared between source and drain electrodes. The hydroxyl rich surface was obtained after oxygen plasma, and $C_6F_5-(CH_2)_3-SiCl_3$ (3-perfluorophenyl-propyl-trichlorosilane, PFTS), $HS-(CH_2)_3-Si(OMe)_3$ (MPTS), $H_2N-(CH_2)_3-Si(OEt)_3$ (3-aminopropyl-triethoxysilane, APTS), $4-(Ph_2N)-C_6H_4-NHC(O)NH-(CH_2)_3-Si(OEt)_3$ (1-(4-(diphenylamino)-phenyl)-3-(2-(triethoxysilyl)-propyl)-urea, a triarylamine triethoxysilane derivative, TAATS), and $CH_3-(CH_2)_{17}-SiCl_3$ (octadecyltrichlorosilane, OTS) were used as starting molecules for the SAMs (Fig. 3) [32]. TAATS was synthesized in three steps [33].

APTS and MPTS were deposited under vacuum (10^{-2} mBar, respectively, 15 min and 6 h) whereas OTS, PFTS and TAATS were grafted by immersion of the substrates in a 10^{-3} M organic solution for 2 h. After synthesis, SAMs were characterized by advancing water contact angle measurements. Values reported in Table 1 were in good agreement with those reported in the literature [34,35].

A similar procedure as described previously (*vide supra*) was carried out for PTAA film formation. Homogeneous OSC thin films were achieved for all SAMs, except for the OTS one. In this case, we observed dewetting of the PTAA, which may probably be related to the highly hydrophobic nature of the long alkyl chains grafted on the silicon oxide surface ($\theta = 110^\circ$).

Fig. 4a depicts the $I-V$ characteristics of a typical OFET with PTAA, which conformed to the conventional transistor behaviours in both linear and saturated regimes.

In this figure, the MPTS self-assembled monolayer was used. Similar curve shapes were obtained for all devices. The output curves showed good saturation behaviours with no observable contact resistance (see inset of Fig. 4a), while the transfer curve in the saturated regime shown in Fig. 4b exhibited a near quadratic increase in current as a function of gate biases (see inset of Fig. 4b). The extracted mobility in the linear regime was slightly lower than that in the saturated regime, and this was quite similar to OFETs with most organic semiconductors. Table 2

summarizes the mean mobility values in the saturation regime, threshold voltages, subthreshold slopes and current I_{on}/I_{off} current ratios, with their standard deviation observed at least on five similar structures for each SAM. No significant deviation was observed for the hole carrier mobility values, which differs strongly from the poly-crystalline materials for which mobilities can vary by a factor of a few hundreds, depending both on the chemical formula of the SAMs and on the OSC material [8,18,19]. The I_{on}/I_{off} ratios ($\sim 10^4$ to 10^5) as well as the subthreshold swing values were also in the same range, with low deviation. These results are in good agreement with the fact that the OSC remains mainly unaffected by the SAMs at the interface with the dielectric. As expected, the fact that PTAA is an amorphous material avoids any morphologic effect and, thus, any charge carrier mobility variation inherent to the crystal packing of the OSC.

In sharp contrast, the V_t values were strongly modified by the SAMs (Fig. 5).

A significant modulation was obtained, spanning over a 70 V range. PFTS SAM tends to shift positively the V_t values whereas amine derivatives (APTS and TAATS) lead to very negative values. Depending on their functional groups, SAMs are known to generate a built-in electric field [6,8], which modify the charge carrier density in the transistor channel. Fluorinated SAMs have tendency to generate local electric field that accumulates holes, and on the contrary, devices with APTS or TAATS accumulate electrons, leading to the need of a very large negative gate bias to turn on the PTAA into hole accumulation mode.

Table 1

Advancing water contact angle after different functionalizations of the channel.

Water contact angle (θ)					
O ₂ plasma	PFTS	MPTS	APTS	TAATS	OTS
ND	91.7 ± 1.2	60.1 ± 1.8	72.3 ± 0.7	89.0 ± 1.4	110.0 ± 1.2

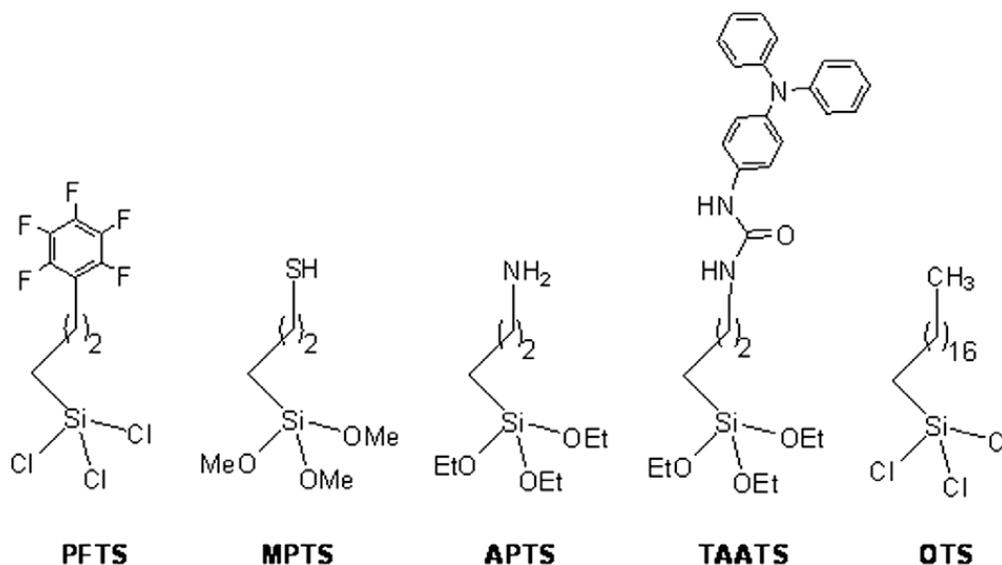


Fig. 3. Chemical structures of organosilane molecules used for the synthesis of SAMs.

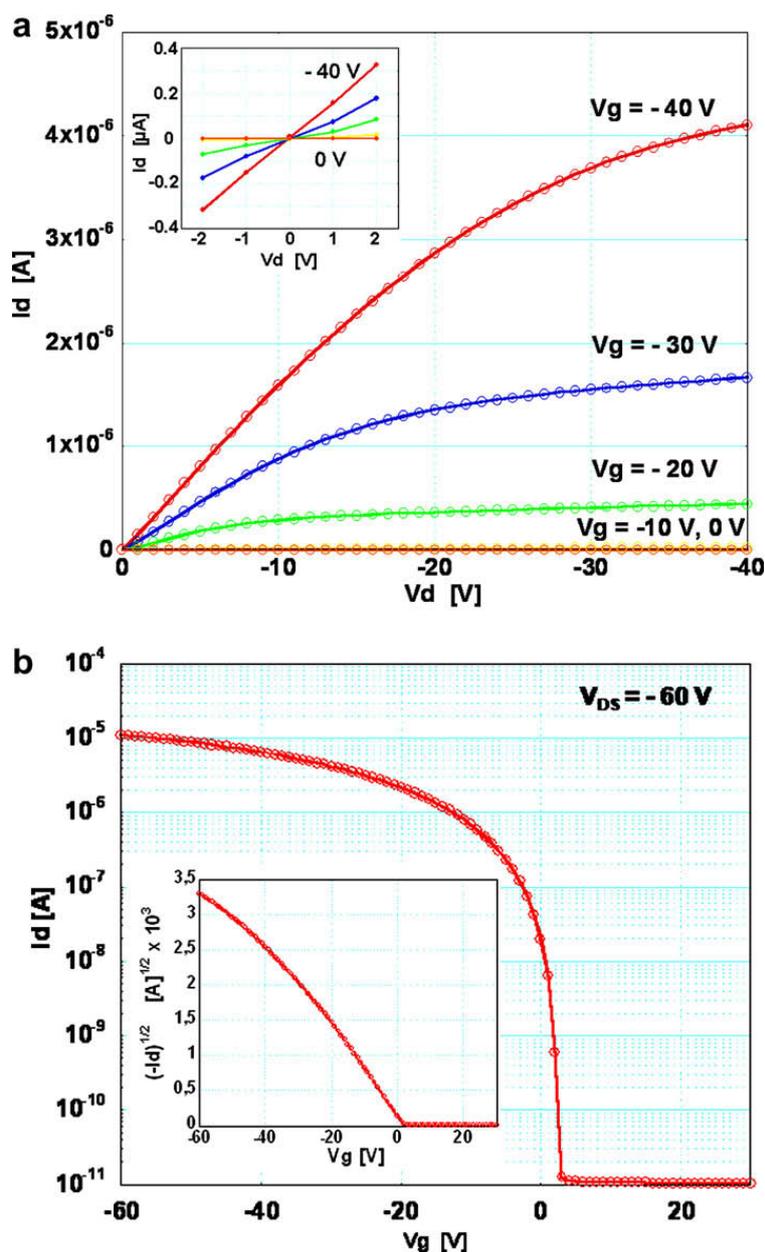


Fig. 4. Typical curves of devices fabricated with PTAA as semiconductor, with MPTS in the channel and as anchoring layer for gold electrodes (channel length = 10 μm , channel width = 10,000 μm). (a) Output characteristics at different gate voltages and zoom in the $V_{DS}=0$ region (inset); (b) Transconductance characteristics in the saturated regime at constant source–drain voltage of -60 V and square root of the absolute value of current as a function of gate voltage (inset).

This local electric field is related to the dipole moment of the molecules. We calculated the dipole moment using MOPAC [36] and the semi-empirical method PM3. The dipole values (see Table 3) were calculated for isolated molecules with a SiH_3 group at the bottom. We considered that the leaving groups of the silane derivatives (OMe, OEt, Cl) are not present after the grafting reaction, and, therefore, no longer contribute to the molecular dipole. From these dipole moment values, we calculated the surface charge density according to the following equation

$$Q_s = \frac{N\mu_D \cos \theta}{d} \quad (2)$$

Table 2

Summarized electrical properties as a function of the channel modification.

SAM	μ ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$	S (V/dec)	V_t (V)
PFTS	$5.2 (\pm 1.3) \times 10^{-4}$	$1.0 (\pm 2.7) \times 10^4$	$5.0 (\pm 0.6)$	$18.6 (\pm 2.5)$
MPTS	$5.2 (\pm 1.5) \times 10^{-4}$	$3.0 (\pm 4.4) \times 10^5$	$2.7 (\pm 1.1)$	$5.5 (\pm 2.7)$
–	$1.9 (\pm 0.8) \times 10^{-4}$	$1.5 (\pm 2.3) \times 10^4$	$5.5 (\pm 2.4)$	$13.1 (\pm 5.2)$
APTS	$1.4 (\pm 0.7) \times 10^{-4}$	$7.0 (\pm 5.3) \times 10^4$	$5.4 (\pm 4.0)$	$-32.0 (\pm 5.6)$
TAATS	$2.0 (\pm 0.1) \times 10^{-4}$	$2.1 (\pm 0.7) \times 10^5$	$2.8 (\pm 1.6)$	$-41.5 (\pm 0.7)$

where N is the surface density of molecule, μ_D the dipole moment, d the length of the molecule and θ the (average) angle between the long axis of molecule and the normal

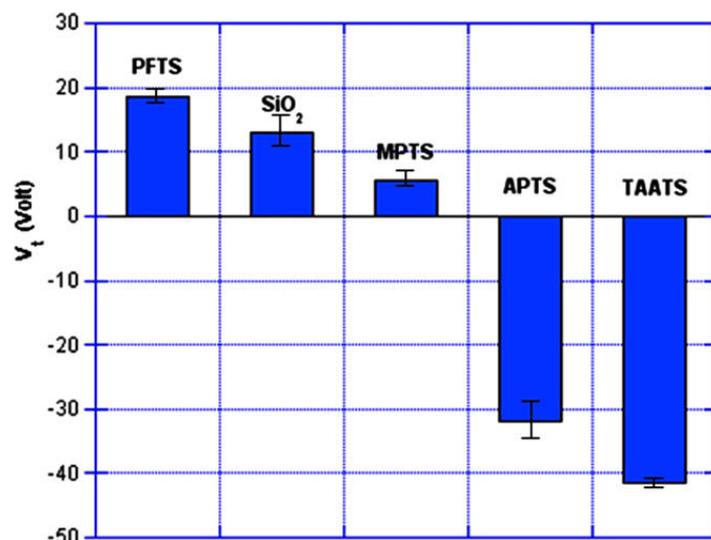


Fig. 5. V_t as a function of the channel modification.

Table 3

Calculated dipole moment along the long axis of the molecule, molecule length and steric hindrance, calculated with MOPAC (PM3). The positive (negative) dipole points upstairs (downstairs) leading to positive (negative) charges at the surface of the monolayer. The surface charge density is calculated according to Eq. (2). Dipole moment of the APTS is calculated for the ammonium derivative. Dipole moment of the TAATS is calculated for the cationic form of the triphenylamine group.

SAM	Dipole moment (D)	Length (Å)	Area (Å ²)	Q_s (cm ⁻²)
PFTS	-1.66	9.9	37	-1.2×10^{13}
MPTS	-1.6	7.2	23	-2.7×10^{13}
APTS	7	7.3	21	9.6×10^{12}
TAATS	7.7	18.3	61	1.4×10^{13}

at the surface. The lengths d were calculated for the optimized conformations of the molecules (energy minimum optimization performed with MOPAC, see Table 3).

Without a precise knowledge of the molecular organization and packing inside the SAM, we assume here that $\theta = 0$, and we consider an average molecular density $N = 2.5 \times 10^{14}$ molecules cm⁻² ($\pm 1 \times 10^{14}$ cm⁻²). This value corresponds to an average surface per molecule of 40 Å² (steric hindrance calculated with MOPAC ranges from ~20–60 Å² (from APTS to TAATS, respectively)). To explain the negative threshold voltage, we have to assume that APTS and TAATS molecules, or a fraction of them, are in a cationic form. In ambient and usual pH condition, only ca. 10% of the APTS molecules are in the ammonium form, and we used in Eq. (2) an effective dipole of 1/10 of the calculated one [37,38]. Similarly, we assume 50% for the TAATS which is more easily converted into its cationic form [39,40].

Fig. 6 shows the experimental threshold voltage versus the surface charge density deduced from the dipole calculation. A rough (according to the assumption done for the dipole calculation) linear relationship can be estimated (solid line). A slope of ca. -2.5×10^{-12} V cm² is estimated, as well as, a zero-charge threshold voltage V_{T0} of -15 V. In an organic FET working in accumulation regime, the

threshold voltage corresponds to the so-called flat-band voltage of the metal-insulator-semiconductor structure. Thus, we can write

$$V_T = \Phi_{MS} - \frac{Q_B}{C_{ox}} - \frac{Q_S}{C_{ox}} = V_{T0} = \frac{Q_S}{C_{ox}} \quad (3)$$

where Φ_{MS} is the work-function difference between the gate (here Si) and the semiconductor, Q_B the bulk density of charges in the gate dielectric, Q_S the surface charge density and C_{ox} the gate oxide capacitance. Φ_{MS} cannot be easily calculated (it depends on the doping level in the semiconductor, which is not known here), but a negative V_T corresponds to $Q_B > 0$ as expected for SiO₂ due to the well known presence of positively-charged traps and/or a possible positive ions contamination [41].

Notice that the measured V_T in the case of the pristine SiO₂ (Fig. 5) is positive. This is due to the negative charges at the surface (Q_S) trapped by the hydroxyl surface groups. With a 200 nm thick oxide, the theoretical slope ($-1/C_{ox}$) is 9.4×10^{-12} V cm², i.e. a factor 3.7 larger than the experimental determination. In addition to the crude estimate of the dipole and charge (Section 2), another feature can explain this difference. The dipoles were calculated for isolated molecules, and it is well known that in a monolayer, the dipole is reduced due to the Coulomb interaction between the parallel dipoles. For instance, more detailed calculations have predicted a screening of the dipole by a factor of ca. 3 [42]. Such an effect reduces the surface charge density and, thus, increases the slope towards the expected value.

4. Conclusion

In conclusion, we have shown how thiolated SAMs can be used for anchoring source and drain gold electrodes. We have demonstrated that this simple process leads to OFETs with similar performances as those using standard titanium anchoring layer. We have also fabricated OFETs with an amorphous semiconductor (PTAA) deposited on a gate

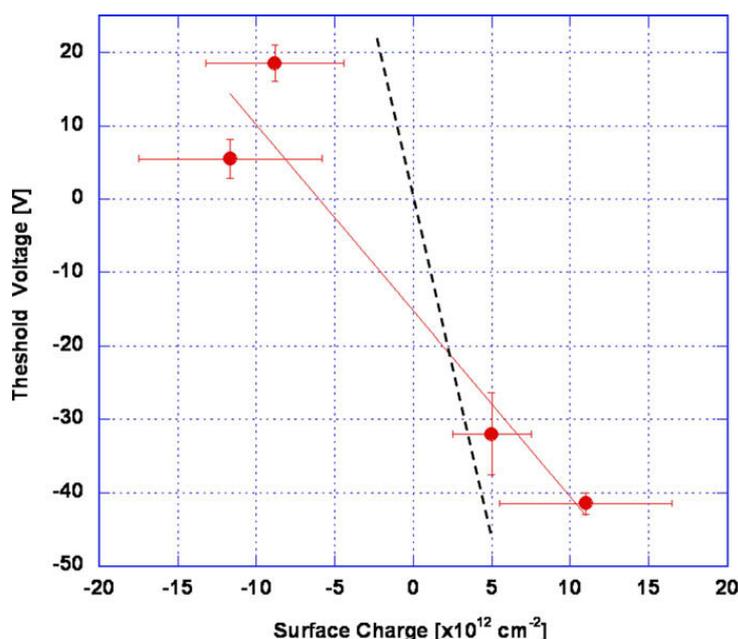


Fig. 6. Measured threshold voltage shift versus the calculated surface charge. The solid line is a linear fit, $y = -15.2 - 2.54x$. The dotted line is the expected slope given by $(-1/C_{\text{ox}})$ where C_{ox} is the oxide capacitance.

dielectric functionalized by different SAMs. By virtue of the amorphous nature of the OSC, the molecular organization in the OSC is not strongly affected by the chemical nature of the SAM, and this feature allowed us to study the effect of the SAM on the threshold voltage, all the other parameters (hole carrier mobility, $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ ratio, subthreshold swing) remaining almost unchanged. By choosing molecules bearing different dipole moments, we observed an almost linear relationship between the surface charges at the monolayer/OSC interface and the threshold voltage, in agreement with the expected field-effect. This result opens the way for fabricating circuits with identical transistors, based on amorphous organic semiconductors, that can be adjusted to switch on at different selected voltages. The proposed method can also be extended to crystalline organic semiconductors by designing organosilanes that contain various dipoles embedded in the organic structure, but with an identical end group to ensure constant interface with the OSC.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at [doi:10.1016/j.orgel.2008.10.007](https://doi.org/10.1016/j.orgel.2008.10.007).

References

- [1] A. Dodabalapur, *Materials Today* 9 (2006) 24.
- [2] Y. Don Park, J.A. Lim, H.S. Lee, K. Cho, *Materials Today* 10 (2007) 46.
- [3] K. Asadi, F. Gholamrezaie, E.C.P. Smits, P.W.M. Blom, B. de Boer, *Journal of Materials Chemistry* 17 (2007) 1947.
- [4] P. Stolar, R. Kshirsagar, M. Massi, P. Annibale, C. Albonetti, D.M. de Leeuw, F. Biscarini, *Journal of the American Chemical Society* 129 (2007) 6477.
- [5] I. Kymissis, C.D. Dimitrakopoulos, S. Purushothaman, *IEEE Transactions on Electron Devices* 48 (2001) 1060.
- [6] I.H. Campbell, S. Rubin, T.A. Zawodzinski, J.D. Kress, R.L. Martin, D.L. Smith, N.N. Barashkov, J.P. Ferraris, *Physical Review B* 54 (1996) R14321.
- [7] L.-L. Chua, J. Zaumseil, J.-F. Chang, E.C.W. Ou, P.K.H. Ho, H. Sirringhaus, R.H. Friend, *Nature* 434 (2005) 194.
- [8] S. Kobayashi, T. Nishikawa, T. Takenobu, S. Mori, T. Shimoda, T. Mitani, H. Shimotani, N. Yoshimoto, S. Ogawa, Y. Iwasa, *Nature Materials* 3 (2004) 317.
- [9] J. Yunseok, C. Jeong Ho, K. Do Hwan, P. Yeong Don, H. Minkyu, C. Kilwon, *Applied Physics Letters* 90 (2007) 132104.
- [10] K.P. Pernstich, S. Haas, D. Oberhoff, C. Goldmann, D.J. Gundlach, B. Batlogg, A.N. Rashid, G. Schitter, *Journal of Applied Physics* 96 (2004) 6431.
- [11] R. Joseph Kline, M.D. McGehee, M.F. Toney, *Nature Materials* 5 (2006) 222.
- [12] S. Grecu, M. Roggenbuck, A. Opitz, W. Brütting, *Organic Electronics* 7 (2006) 276.
- [13] L.A. Majewski, R. Schroeder, M. Grell, P.A. Glarvey, M.L. Turner, *Journal of Applied Physics* 96 (2004) 5781.
- [14] D.H. Kim, Y.D. Park, Y. Jang, H. Yang, Y.H. Kim, J.I. Han, D.G. Moon, S. Park, T. Chang, C. Chang, M. Joo, C.Y. Ryu, K. Cho, *Advanced Functional Materials* 15 (2005) 77.
- [15] H. Sirringhaus, P.J. Brown, R.H. Friend, M.M. Nielsen, K. Bechgaard, B.M.W. Langeveld-Voss, A.J.H. Spiering, R.A.J. Janssen, E.W. Meijer, P. Herwig, D.M. de Leeuw, *Nature* 401 (1999) 685.
- [16] Z. Bao, A. Dodabalapur, A.J. Lovinger, *Applied Physics Letters* 69 (1996) 4108.
- [17] G. Yoshikawa, J.T. Sadowski, A. Al-Mahboob, Y. Fujikawa, T. Sakurai, Y. Tsuruma, S. Ikeda, K. Saiki, *Applied Physics Letters* 90 (2007) 251906.
- [18] Y. Wu, P. Liu, B.S. Ong, T. Srikumar, N. Zhao, G. Botton, S. Zhu, *Applied Physics Letters* 86 (2005) 142102.
- [19] R. Rawcliffe, M. Shkunov, M. Heaney, S. Tierney, I. McCulloch, A. Campbell, *Chemical Communications* (2008) 871.
- [20] R. Schroeder, L. Majewski, A.M. Grell, J. Maunoury, J. Gautrot, P. Hodge, M. Turner, *Applied Physics Letters* 87 (2005) 113501.
- [21] Y. Shirota, *Journal of Materials Chemistry* 15 (2005) 75.
- [22] J. Veres, S. Ogier, G. Lloyd, D. de Leeuw, *Chemistry of Materials* 16 (2004) 4543.
- [23] L.A. Majewski, M. Grell, S.D. Ogier, J. Veres, *Organic Electronics* 4 (2003) 27.
- [24] J. Veres, S.D. Ogier, S. Leeming, B. Brown, D. Cupertino, *Materials Research Society Symposium Proceedings* 708 (2002) 243.
- [25] D. Zielke, C.A. Hubler, U. Hahn, N. Brandt, M. Bartzsch, U. Fugmann, T. Fischer, J. Veres, S. Ogier, *Applied Physics Letters* 87 (2005) 123508.

- [26] D.J. Gundlach, J.E. Royer, S.K. Park, S. Subramanian, O.D. Jurchescu, B.H. Hamadani, A.J. Moad, R.J. Kline, L.C. Teague, O. Kirillov, C.A. Richter, J.G. Kushmerick, L.J. Richter, S.R. Parkin, T.N. Jackson, J.E. Anthony, *Nature Materials* 7 (2008) 216.
- [27] E. Pavlovic, A.P. Quist, U. Gelius, S. Oscarsson, *Journal of Colloid and Interface Science* 254 (2002) 200.
- [28] D. Aswal, S. Lenfant, D. Guerin, J. Yakhmi, D. Vuillaume, *Small* 1 (2005) 725.
- [29] A.K. Mahapatro, A. Scott, A. Manning, D.B. Janes, *Applied Physics Letters* 88 (2006) 151917.
- [30] J.I. Jung, J.Y. Song, J.H. Kim, H.R. Kim, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 476 (2007) 403.
- [31] Y. Jung, J.R. Kline, D.A. Fischer, E.K. Lin, M. Heeney, I. McCulloch, D.M. DeLongchamp, *Advanced Functional Materials* 18 (2008) 742.
- [32] OTS, MPTS and APTS were purchased from Aldrich and PFTS from Gelest. Products were used as received.
- [33] The complete description of the organic synthesis and characterizations are available as supplementary materials.
- [34] D.K. Aswal, S. Lenfant, D. Guerin, J.V. Yakhmi, D. Vuillaume, *Analytica Chimica Acta* 568 (2006) 84.
- [35] N. Balachander, C.N. Sukenik, *Langmuir* 6 (1990) 1621.
- [36] Cambridge Soft Corporation, Cambridge, UK, 1996.
- [37] O. Bouloussa, F. Rondelez, Private Communication.
- [38] H. Zhang, H.-X. He, T. Mu, Z.-F. Liu, *Thin Solid Films* 327–329 (1998) 778.
- [39] E.T. Seo, R.F. Nelson, J.M. Fritsch, L.S. Marcoux, D.W. Leedy, R.N. Adams, *Journal of American Chemical Society* 88 (1966) 3498.
- [40] K. Yuan Chiu, T. Xiang Su, J. Hong Li, T.-H. Lin, G.-S. Liou, S.-H. Cheng, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 575 (2005) 95.
- [41] E.H. Nicollian, J.R. Brews, *MOS (Metal-oxide-semiconductor) Physics and Technology*, Wiley, New York, 1982.
- [42] C. Krzeminski, C. Delerue, G. Allan, D. Vuillaume, R.M. Metzger, *Physical Review B* 64 (2001) 085405.

Bibliographie

- [1] C.D. Dimitrakopoulos and P.R.L. Malenfant. Organic thin film transistors for large area electronics. *Advanced Materials*, 14(2) :99–117, 2002.
- [2] M. Kitamura, T. Imada, and Y. Arakawa. Organic light-emitting diodes driven by pentacene-based thin-film transistors. *Applied Physics Letters*, 83 :3410, 2003.
- [3] M. Notomi, H. Suzuki, and T. Tamamura. Directional lasing oscillation of two-dimensional organic photonic crystal lasers at several photonic band gaps. *Applied Physics Letters*, 78 :1325, 2001.
- [4] R.A. Street, M. Mulato, R. Lau, and J. Ho. Image capture array with an organic light sensor. *Applied Physics Letters*, 78 :4193, 2001.
- [5] K. Kudo, S. Tanaka, M. Iizuka, and M. Nakamura. Fabrication and device simulation of single nano-scale organic static induction transistors. *Thin Solid Films*, 438 :330, 2003.
- [6] M. Debucquoy, S. Verlaak, S. Steudel, K. Myny, J. Genoe, and P. Heremans. Correlation between bias stress instability and phototransistor operation of pentacene thin-film transistors. *Applied Physics Letters*, 91(10) :103508, 2007.
- [7] P.F. Baude, D.A. Ender, M.A. Haase, T.W. Kelley, D.V. Muryres, and S.D. Theiss. Pentacene-based radio-frequency identification circuitry. *Applied Physics Letters*, 82 :3964, 2003.
- [8] H. Sirringhaus, P.J. Brown, R.H. Friend, M.M. Nielsen, K. Bechgaard, B.M.W. Langeveld-Voss, A.J.H. Spiering, R.A.J. Janssen, E.W. Meijer, P. Herwig, and D.M. de Leeuw. Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers. *Nature*, 401 :685, 1999.
- [9] Z.L. Li, S.C. Yang, H.F. Meng, Y.S. Chen, Y.Z. Yang, C.H. Liu, S.F. Horng, C.S.

- Hsu, L.C. Chen, J.P. Hu, and R.H. Lee. Patterning-free integration of polymer light-emitting diode and polymer transistor. *Applied Physics Letters*, 84 :3558, 2004.
- [10] B. Crone, A. Dodabalapur, R. Sarpeshkar, A. Gelperin, H.E. Katz, , and Z. Bao. Organic oscillator and adaptive amplifier circuits for chemical vapor sensing. *Journal of Applied Physics*, 91 :10140, 2002.
- [11] M. Bouvet, A. Leroy, J. Simon, F. Tournilhac, G. Guillaud, P. Lessnick, A. Maillard, S. Spirkovitch, M. Debliquy, A. de Haan, and A.Decroly. Phthalocyanine-based field-effect transistor as ozone sensor. *Sensors and Actuators B*, 73 :63–70, 2001.
- [12] H. Klauk, U. Zschieschang, J. Pflaum, and M. Halik. Ultralow-power organic complementary circuits. *Nature*, 445 :745–748, 2007.
- [13] M. McDowell, I. G. Hill, J. E. McDermott, S. L. Bernasek, and J. Schwartz. Improved organic thin-film transistor performance using novel self-assembled monolayers. *Applied Physics Letters*, 88(7) :073505, 2006.
- [14] S.G.J. Mathijssen, M. Kemerink, A. Sharma, M. Cölle, P.A. Bobbert, R.A.J. Janssen, and D.M. de Leeuw. Charge trapping at the dielectric of organic transistors visualized in real time and space. *Advanced Materials*, 20 :975–979, 2008.
- [15] Z. Bao, A. Dodabalapur, and A.J. Lovinger. Soluble and processable regioregular poly(3-hexylthiophene) for thin film field-effect transistor applications with high mobility. *Applied Physics Letters*, 69 :4108, 1996.
- [16] G. Wang, T. Hirasa, D. Moses, and A.J. Heeger. Fabrication of regioregular poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors by dip-coating. *Synthetic Metals*, 146 :127, 2004.
- [17] H. Sirringhaus, T. Kawase, R.H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, and E.P. Woo. High-resolution inkjet printing of all-polymer transistor circuits. *Science*, 290(5499) :2123 – 2126, 2000.
- [18] P. Heremans. Semiconductor electronics : Organic crystals at large. *Nature*, 444 :828–831, 2006.
- [19] A. Afzali, C. D. Dimitrakopoulos, and T.L. Breen. High-performance, solution-processed organic thin film transistors from a novel pentacene precursor. *Journal of American Chemical Society*, 124 :8812–8813, 2002.

- [20] A. Afzali, C.D. Dimitrakopoulos, and T.O. Graham. Photosensitive pentacene precursor : Synthesis, photothermal patterning, and application in thin-film transistors. *Advanced Materials*, 15 :2266–2269, 2003.
- [21] W. Warta and N. Karl. Hot holes in naphthalene : High, electric-field-dependent mobilities. *Physical Review B*, 32 :1172–1182, 1985.
- [22] R.W.I. de Boer, M.E. Gershenson, A.F. Morpurgo, and V. Podzorov. Organic single-crystal field-effect transistors. *Physica Status Solid A*, 201 :1302–1331, 2004.
- [23] N. Karl, J. Marktanner, R. Sthele, and W. Warta. High field effect saturation regime of vcharge carrier drift velocities in ultrapurified organic photoconductors. *Synthetic metals*, 42 :2473–2481, 1991.
- [24] M. Pope and C.E. Swenberg. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*. Oxford University Press, 1999.
- [25] K.P. Pernstich, B. Rössner, and B. Batlogg. Field-effect-modulated seebeck coefficient in organic semiconductors. *Nature Materials*, 7 :321 – 325, 2008.
- [26] D. Emin. Thermoelectric power due to electronic hopping motion. *Physical Review Letters*, 35 :882–885, Sep 1975.
- [27] G.Horowitz, R.Hajlaoui, and P.Delannoy. Temperature dependence of the field-effect mobility of sexithiophene. determination of the density of traps. *Journal of Physics III*, 5 :355–371, 1995.
- [28] G. Horowitz, M.E. Hajlaoui, and R. Hajlaoui. Temperature and gate voltage dependence of hole mobility in polycrystalline oligothiophene thin film transistors. *Journal of Applied Physics*, 87 :4456, 2000.
- [29] M. C. J. M. Vissenberg and M. Matters. Theory of the field-effect mobility in amorphous organic transistors. *Phys. Rev. B*, 57(20) :12964–12967, May 1998.
- [30] V. Ambegaokar, B.I. Halperin, and J.S. Langer. Hopping conductivity in disordered systems. *Physical Review B*, 4 :2612–2620, 1971.
- [31] M. Sahini. *Applications Of Percolation Theory*. Taylor & Francis, 1994.
- [32] G.E. Pike and C.H. Seager. Percolation and conductivity : A computer study. i. *Physical Review B*, 10 :1421–1434, 1974.

- [33] K. Celebi, P.J. Jadhav, K.M. Milaninia, M. Bora, and M.A. Baldo. The density of states in thin film copper phthalocyanine measured by kelvin probe force microscopy. *Applied Physics Letters*, 93 :083308, 2008.
- [34] P. G. Le Comber and W. E. Spear. Electronic transport in amorphous silicon films. *Physical Review Letters*, 25 :509–511, 1970.
- [35] G. Horowitz. Charge transport in polycrystalline organic field-effect transistors. *Polycrystalline Semiconductors IV Materials, Technologies and Large Area Electronics*, 80-81 :3–14, 2001.
- [36] A. Taksh and A. Dimopoulos. Simulation of a low-voltage organic transistor compatible with printing methods. *IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES*, VOL. 55 :276–282, 2008.
- [37] P.V. Necliudov, M.S. Shur, D.J. Gundlach, and T.N. Jackson. Modeling of organic thin film transistors of different designs. *Applied Physics Letters*, 88 :6594, 2000.
- [38] I. Kmissis, C.D. Dimitrakopoulos, and S. Purushothaman. High-performance bottom electrode organic thin-film transistors. *IEEE Transmission Electronic Devices*, 48 :6, 2001.
- [39] C. Reese, M. Roberts, M.M. Ling, and Z. Bao. *Materials Today*, 7 :20, 2004.
- [40] T.G. Bäcklund, H.G.O. Sandberg, R. Osterbacka, H. Stubb, T. Mäkelä, and S. Jusila. Applications of an all-polymer solution-processed high-performance transistor. *Synthetic Metals*, 148 :87, 2005.
- [41] K. Diallo, M. Erouel, J. Tardy, E. Andre, and J.-L. Garden. Stability of pentacene top gated thin film transistors. *Applied Physics Letters*, 91(18) :183508, 2007.
- [42] C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. da Silva Filho, J.-L. Bredas, P. C. Ewbank, and K. R. Mann. Introduction to organic thin film transistors and design of n-channel organic semiconductors. *Chemical Materials*, 16 :4436–4451, 2004.
- [43] A.R. Brown, C.P. Jarrett, D.M. de Leeuw, and M. Matters. Field-effect transistors made from solution-processed organic semiconductors. *Synthetic Metals*, 88 :37–55, 1997.
- [44] L. Torsi, N. Cioffi, C. Di Franco, L. Sabbatini, P.G. Zambonin, and T. Bleve-Zacheo.

- Organic thin film transistors : from active materials to novel applications. *Solid State Electronics*, 45 :1479–1485, 2001.
- [45] S.M.Sze. *Physics of Semiconductors Devices*. 1981.
- [46] P.V. Necliudov, M.S. Shur, D.J. Gundlach, and T.N. Jackson. Contact resistance extraction in pentacene thin film transistors. *Solid-State Electron*, 47 :259, 2003.
- [47] Dario Natali, Luca Fumagalli, and Marco Sampietro. Modeling of organic thin film transistors : Effect of contact resistances. *Journal of Applied Physics*, 101(1) :014501, 2007.
- [48] G. Horowitz, P. Lang, M. Mottaghi, and H. Aubin. Extracting parameters from the current-voltage characteristics of organic field-effect transistors. *Advanced Functional Materials*, 14 :10691074, 2004.
- [49] K. Ryu, I. Kymissis, V. Bulovic, and C.G. Sodini. Direct extraction of mobility in pentacene ofets using c-v and i-v measurements. *IEEE Electron Device Letters*, 26 :716– 718, 2005.
- [50] Ieee standard test methods for the characterization of organic transistors materials, 2004.
- [51] V.C. Sundar, J. Zaumseil, V. Podzorov, E. Menard, R.L. Willet, T. Someya, M.E. Gershenson, and J.A. Rogers. *Science*, 303 :1644, 2004.
- [52] G. Horowitz, R. Hajlaoui, H. Bouchriha, R. Bourguiga, and M. Hajlaoui. The concept of threshold voltage in organic field-effect transistors. *Advanced Materials*, 10 :923–927, 1998.
- [53] J. Wang, H. Wang, J. Zhang, X. Yan, and D. Yan. Organic thin-film transistors with improved characteristics using lutetium bisphthalocyanine as a buffer layer. *Journal of Applied Physics*, 97 :026106, 2005.
- [54] H. Sirringhaus, R.H. Friend, X.C. Li, S.C. Moratti, A.B. Holmes, and N. Feeder. Bis(dithienothiophene) organic field-effect transistors with a high on/off ratio. *Applied Physics Letters*, 71 :3871, 1997.
- [55] S.J. Kang, M. Noh, D.S. Park, H.J. Kim, C.N. Whang, and C.H. Chang. Influence of postannealing on polycrystalline pentacene thin film transistor. *Journal of Applied Physics*, 95 :2293, 2004.

- [56] B.A. Mattis, Y. Pei, and V. Subramanian. Nanoscale device isolation of organic transistors via electron-beam lithography. *Applied Physics Letters*, 86 :033113, 2005.
- [57] G.H. Gelink, H. Edzer, A. Huitema, E. Van Veenendaal, E. Cantatore, L. Schrijnemakers, J.B.P.H. Van Der Putten, T.C. Geuns, M. Beenhakkers, J.B. Giesbers, B.H. Huisman, E.J. Meijer, E.M. Benito, F.J. Touwslager, A.W. Marsman, B.J.E. Van Rens, and D.M. de Leeuw. Flexible active-matrix displays and shift registers based on solution-processed organic transistors. *Nature materials*, 3 :106, 2004.
- [58] A.R. Brown, C.P. Jarret, D.M. de Leeuw, and M. Matters. Bias-stress induced instability of organic thin film transistors. *Synthetic Metals*, 88 :37, 1997.
- [59] H.S. Lee, D.H. Kim, J.H. Cho, M. Hwang, Y. Jang, and K. Cho. Effect of the phase state of self-assembled monolayers on pentacene growth and thin-film transistor characteristics. *Journal of American Chemical Society*, 130 :10556–10564, 2008.
- [60] Susanne Scheinert, Kurt P. Pernstich, Bertram Batlogg, and Gernot Paasch. Determination of trap distributions from current characteristics of pentacene field-effect transistors with surface modified gate oxide. *Journal of Applied Physics*, 102(10) :104503, 2007.
- [61] M. H. Yoon, C. Kim, A. Facchetti, and T. J. Marks. Gate dielectric chemical structure-organic field-effect transistor performance correlations for electron, hole, and ambipolar organic semiconductors. *Journal of American Chemical Society*, 128 :1285112869, 2006.
- [62] A. Babel and S. A. Jenekhe. Field-effect mobility of charge carriers in blends of regioregular poly(3-alkylthiophene)s. *J. Phys. Chem. B*, 107 :1749–1754, 2003.
- [63] Y.D. Park, D.H. Kim, Y. Jang, J.H. Cho, M. Hwang, H.S. Lee, J.A. Lim, and K. Cho. Effect of side chain length on molecular ordering and field-effect mobility in poly(3-alkylthiophene) transistors. *Organic Electronics*, 7 :514–520, 2006.
- [64] D.H. Kim, Y.D. Park, Y. Jang, H. Yang, Y.H. Kim, J.I. Han, D.G. Moon, S. Park, T. Chang, C. Chang, M. Joo, C.Y. Ryu, and K. Cho. Enhancement of field-effect mobility due to surface-mediated molecular ordering in regioregular polythiophene thin film transistors. *Advanced Functional Materials*, 15 :77–82, 2005.

- [65] D.H. Kim, Y. Jang, Y.D Park, and K. Cho. Surface-induced conformational changes in poly(3-hexylthiophene) monolayer films. *Langmuir*, 21 :3203–3206, 2005.
- [66] Y.D. Park, D.H. Kim, Y. Jang, M. Hwang, J.A. Lim, and K. Cho. Low-voltage polymer thin-film transistors with a self-assembled monolayer as the gate dielectric. *Applied Physics Letters*, 87(24) :243509, 2005.
- [67] Y. Y. Lin, D.J. Gundlach, S. F. Nelson, and T. N. Jackson. Stacked pentacene layer organic thin-film transistors with improved characteristics. *IEEE Electron Device Letters*, 18 :606608, 1997.
- [68] Max Shtein, Jonathan Mapel, Jay B. Benziger, and Stephen R. Forrest. Effects of film morphology and gate dielectric surface preparation on the electrical characteristics of organic-vapor-phase-deposited pentacene thin-film transistors. *Applied Physics Letters*, 81 :268–270, 2002.
- [69] S. Kobayashi, T. Nishikawa, T. Takenobu, S. Mori, T. Shimoda, T. Mitani, H. Shimotani, N. Yoshimoto, S. Ogawa, and Y. Iwasa. Control of carrier density by self-assembled monolayers in organic field-effect transistors. *Nature Materials*, 3 :317322, 2004.
- [70] K. P. Pernstich, S. Haas, D. Oberhoff, C. Goldmann, D. J. Gundlach, B. Batlogg, A. N. Rashid, and G. Schitter. Threshold voltage shift in organic field effect transistors by dipole monolayers on the gate insulator. *Journal of Applied Physics*, 96(11) :6431–6438, 2004.
- [71] L.L Chua, J. Zaumseil, J-F. Chang, E.C.-W. Ou, P.K-H. Ho, H. Sirringhaus, and R.H. Friend. General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors. *Nature*, 434 :194–199, 2005.
- [72] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, Gunter Schmid, C. Dehm, M. Schutz, S. Maisch, F. Effenberger, M. Brunnbauer, and F. Stellacci. Low-voltage organic transistors with an amorphous molecular gate dielectric. *Nature*, 431 :963966, 2004.
- [73] C. Boulas, J.V. Davidovits, F. Rondelez, and D. Vuillaume. Suppression of charge carrier tunneling through organic self-assembled monolayers. *Phys. Rev. Lett.*, 76(25) :4797–4800, Jun 1996.

- [74] J. Collet, O. Tharaud, A. Chapoton, and D. Vuillaume. Low-voltage, 30 nm channel length, organic transistors with a self-assembled monolayer as gate insulating films. *Applied Physics Letters*, 76(14) :1941–1943, 2000.
- [75] H. Ma, O. Acton, G. Ting, J.W. Ka, H.-L. Yip, N. Tucker, R. Schofield, and A.K.-Y. Jen. Low-voltage organic thin-film transistors with pi-sigma-phosphonic acid molecular dielectric monolayers. *Applied Physics Letters*, 92(11) :113303, 2008.
- [76] Jong-Moo Kim, Joo-Won Lee, Jai-Kyeong Kim, Byeong-Kwon Ju, Jong-Seung Kim, Yun-Hi Lee, and Myung-Hwan Oh. An organic thin-film transistor of high mobility by dielectric surface modification with organic molecule. *Applied Physics Letters*, 85(26) :6368–6370, 2004.
- [77] Y. Jin, Z. Rang, M.I. Nathan, P.P. Ruden, C.R. Newman, and C.D. Frisbie. Pentacene organic field-effect transistor on metal substrate with spin-coated smoothing layer. *Applied Physics Letters*, 85 :4406, 2004.
- [78] S.E. Fritz, T.W. Kelley, and C.D. Frisbie. Effect of dielectric roughness on performance of pentacene tfts and restoration of performance with a polymeric smoothing layer. *Applied Physics Letters*, 109 :10574, 2005.
- [79] H. Sirringhaus. Device physics of solution-processed organic field-effect transistors. *Advanced Materials*, 17 :24112415, 2005.
- [80] S. Lukas, G. Witte, and Ch.Wöll. Novel mechanism for molecular self-assembly on metal substrates : Unidirectional rows of pentacene on cu(110) produced by a substrate-mediated repulsion. *Phys. Rev. Lett.*, 88 :028301, 2001.
- [81] S. Steudel, S. De Vusser, S. De Jonge, D. Janssen, S. Verlaak, J. Genoe, and P. Heremans. Influence of the dielectric roughness on the performance of pentacene transistors. *Applied Physics Letters*, 85 :4400–4402, 2004.
- [82] D. Knipp, R. A. Street, and A. R. Volkel. Morphology and electronic transport of polycrystalline pentacene thin-film transistors. *Applied Physics Letters*, 82 :3907–3909, 2003.
- [83] A. Ajayaghosh and S.J. George. First phenylenevinylene based organogels : Self-assembled nanostructures via cooperative hydrogen bonding and -stacking. *Journal of American Chemical Society*, 123 :5148–5149, 2001.

- [84] S. Lenfant. *Monocouches organiques auto-assemblées pour la réalisation de diodes moléculaires*. PhD thesis, Université des Sciences et Techniques de Lille, 2001.
- [85] S. Lenfant, C. Krzeminski, C. Delerue, G. Allan, and D. Vuillaume. Molecular rectifying diodes from self-assembly on silicon. *Nano Letters*, 3 :741–746, 2003.
- [86] S. Lenfant, D. Guerin, F. Tran Van, C. Chevrot, S. Palacin, J. P. Bourgoin, O. Bouloussa, F. Rondelez, and D. Vuillaume. Electron transport through rectifying self-assembled monolayer diodes on silicon : Fermi-level pinning at the molecule-metal interface. *Journal of Physical Chemistry B*, 110 :13947–13958, 2006.
- [87] J. B. Brzoska, I. Ben Azouz, , and F. Rondelez. Silanization of solid substrates : A step toward reproducibility. *Langmuir*, 10 :4367–4373, 1994.
- [88] www.sigma-aldrich.com.
- [89] J.B. Brozka. *Effet des gradients thermiques sur le mouillage des surfaces*. PhD thesis, Université Paris VI, 1993.
- [90] M.E. McGovern, K.M.R. Kallury, and M. Thompson. Role of solvent on the silanization of glass with octadecyltrichlorosilane. *Langmuir*, 10 :3607–3614, 1994.
- [91] J.D. Le Grange, J.L. Markham, and C.R. Kurkjian. Effects of surface hydration on the deposition of silane monolayers on silica. *Langmuir*, 9 :1749–1753, 1993.
- [92] J.B. Brozka, N. Shahidzadeh, and F. Rondelez. Evidence of a transition temperature for the optimum deposition of grafted monolayer coatings. *Nature*, 360 :719–721, 1992.
- [93] S. R. Wasserman, Y. T. Tao, and G. M. Whitesides. Structure and reactivity of alkylsiloxane monolayers formed by reaction of alkyltrichlorosilanes on silicon substrates. *Langmuir*, 5 :1074–1087, 1989.
- [94] P. Nivière. *Cours de chimie organique*. 1993.
- [95] D. R. Lide. *Handbook of Chemistry and Physics*. 1993-1994.
- [96] H. L. Sulman. *Trans. Inst. Mining Metall*, 39 :44–204, 1920.
- [97] C.D. Volpe, A. Penati, R. Peruzzi, S. Siboni, L. Toniolo, and C. Colombo. *Journal of adhesion science and technology*, 14 :273–299, 2000.

- [98] C.D. Bain and G.M. Whitesides. Depth sensitivity of wetting : monolayers of mercapto ethers on gold. *Journal of American Chemical Society*, 110 :5897–5898, 1988.
- [99] S. Lee, A. Puck, M. Graupe, R. Colorado, Y.S. Shon, T.R. Lee, and S.S. Perry. Structure, wettability, and frictional properties of phenyl-terminated self-assembled monolayers on gold. *Langmuir*, 17 :7364 – 7370, 2001.
- [100] A.Y. Fadeev and T.J. McCarthy. Self-assembly is not the only reaction possible between alkyltrichlorosilanes and surfaces : Monomolecular and oligomeric covalently attached layers of dichloro- and trichloroalkylsilanes on silicon. *Langmuir*, 16 :7268 – 7274, 2000.
- [101] G.E. Fryxel, P.C. Rieke, L.L. Wood, M.H. Engelhard, R. E. Williford, G.L. Graff, A. A. Campbell, R.J. Wiacek, L. Lee, , and A. Halverson. Nucleophilic displacements in mixed self-assembled monolayers. *Langmuir*, 12 :5064 – 5075, 1996.
- [102] A. B. Steel, B. J. Cheek, and V.C. J. Miller. *Langmuir*, 14 :5479–5486, 1998.
- [103] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Physical Review Letters*, 49 :57, 1982.
- [104] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. 7x7 reconstruction on si(111) resolved in real space. *Physical Review Letters*, 50 :120, 1983.
- [105] G. Binnig, C.F. Quate, and Ch. Gerber. Atomic force microscope. *Physical Review Letters*, 56 :930, 1986.
- [106] J.A. Dagata, J. Schneir, H.H. Harary, and C.J. Evans. Modification of hydrogen-passivated silicon by scanning tunneling microscope operating in air. *Applied Physics Letters*, 56 :2001, 1990.
- [107] R. García and R. Pérez. Dynamic atomic force microscopy methods. *Surface Science Reports*, 47 :197, 2002.
- [108] S. Verlaak, S. De Jonge, S. Noppe, D. Janssen, S. Steude, S. De Vusser, and P. Heremans. Intra-grain and oligo-grain top-contact organic thin film transistors. In *Materials Research Society Symposium*, 2003.
- [109] S. Pratontep, M. Brinkmann, F. Nuesch, and L. Zuppiroli. Correlated growth in

- ultrathin pentacene films on silicon oxide : Effect of deposition rate. *Phys. Rev. B*, 69(16) :165201, Apr 2004.
- [110] S. D. Wang, T. Miyadera, T. Minari, Y. Aoyagi, and K. Tsukagoshi. Correlation between grains size and device parameters in pentacene ofet. *Applied Physics Letters*, 93 :043311, 2008.
- [111] <http://www.polysislab.com>.
- [112] D. Kumaki, S. Ando, S. Shimono, Y. Yamashita, T. Umeda, and S. Tokito. Significant improvement of electron mobility in organic thin-film transistors based on thiazolothiazole derivative by employing self-assembled monolayer. *Applied Physics Letters*, 90(5) :053506, 2007.
- [113] D. Kumaki, T. Umeda, and S. Tokito. Influence of h₂o and o₂ on threshold voltage shift in organic thin-film transistors : Deprotonation of sioh on sio₂ gate-insulator surface. *Applied Physics Letters*, 92(9) :093309, 2008.
- [114] A. Herasimovich, S. Scheinert, and I. Horselmann. Influence of traps on top and bottom contact field-effect transistors based on modified poly(phenylene-vinylene). *Journal of Applied Physics*, 102(5) :054509, 2007.
- [115] H. Jia, G. K. Pant, E. K. Gross, R. M. Wallace, and B. E. Gnade. Gate induced leakage and drain current offset in organic thin film transistors. *Organic Electronics*, 7 :16–21, 2006.
- [116] A. Rolland, J. Richard, J.P. Kleider, and D. Mencaraglia. Electrical properties of amorphous silicon transistors and mis-devices : Comparative study of top nitride and bottom nitride configurations. *Journal of Electrochemical Society*, 340 :3679, 1993.
- [117] Katharina Reichenbacher, Heike I.Suss, and Jurg Hulliger. Fluorine in crystal engineering - the little atom that could. *Chemical Society Reviews*, 34 :2230, 2005.
- [118] I.H Campbell, S. Rubin, T.A. Zawodzinski, J.D. Kress, R.L. Martin, D.L. Smith, N.N. Barashkov, and J.P. Ferraris. Controlling schottky energy barriers in organic electronic devices using self-assembled monolayers. *Physical Review B*, 54(20) :R14321–R14324, 1996.

- [119] H. Sugimura, K. Hayashi, N. Saito, N. Nakagiri, and O. Takai. *Applied Surface Sciences*, 188 :403, 2002.
- [120] Iwao Yagi, Kazuhito Tsukagoshi, and Yoshinobu Aoyagi. Modification of the electric conduction at the pentacene - oxyde interface by surface termination of oxyde. *Applied Physics Letters*, 86(10) :103502, 2005.
- [121] H. Klauk, G. Schmid, W. Radlik, W. Weber, L. Zhou, C.D. Sheraw, J.A. Nichols, and T.N. Jackson. Contact resistance in organic thin film transistors. *Solid-State Electron*, 47 :297, 2003.
- [122] P. V. Necliudov, M. S. Shur, D.J. Gundlach, and T. N. Jackson. Contact resistance extraction in pentacene thin film transistors. *Solid-State Electronics*, 47 :259262, 2003.
- [123] C. Celle, C. Suspene, J.P. Simonato, S. Lenfant, M. Ternisien, and D. Vuillaume. Self assembled monolayers for electrode fabrication and efficient threshold voltage control of organic transistor. *Organic Electronics*, 10 :119–126, 2009.
- [124] I. H. Campbell, J. D. Kress, R. L. Martin, D. L. Smith, N. N. Barashkov, and J. P. Ferraris. Controlling charge injection in organic electronic devices using self-assembled monolayers. *Applied Physics Letters*, 71(24) :3528–3530, 1997.
- [125] C. Petit, D. Zander, K. Lmimouni, M. Ternisien, D. Tondelier, S. Lenfant, and D. Vuillaume. Gate pulse electrical method to characterize hysteresis phenomena in organic field effect transistor. *Organic Electronics*, 9 :979–984, 2008.
- [126] P. Stallinga, H.L. Gomes, F. Biscarini, M. Murgia, and D.M. De Leeuw. Electronic transport in field-effect transistors of sexithiophene. *Journal of Applied Physics*, 96 :5277, 2004.
- [127] A.R. Volkel, R.A. Street, and D. Knipp. Carrier transport and density of state distributions in pentacene transistors. *Physical Review B*, 66 :195336, 2002.
- [128] D. Knipp, R. A. Street, A. Volkel, and J. Ho. Pentacene thin film transistors on inorganic dielectrics : Morphology, structural properties, and electronic transport. *Journal of Applied Physics*, 93 :347–355, 2003.
- [129] T. Jung, A. Dodabalapur, R. Wenz, and S. Mahapatra. Moisture induced surface

- polarization in a poly(4-vinyl phenol) dielectric in an organic thin-film transistor. *Applied Physics Letters*, 87 :182109, 2005.
- [130] A.R. Brown, A. Pomp, D.M. De Leeuw, D.B.M. Klaassen, E.E. Havinga, P. Herwig, and K. Muellen. Precursor route pentacene metal-insulator-semiconductor field-effect transistors. *Journal of Applied Physics*, 79 :2136, 1996.
- [131] John E. Northrup and Michael L. Chabynyc. Gap states in organic semiconductors. *Phys. Rev. B*, 68(4) :041202, Jul 2003.
- [132] D. V. Lang, X. Chi, T. Siegrist, A. M. Sergent, and A. P. Ramirez. Bias-dependent generation and quenching of defects in pentacene. *Phys. Rev. Lett.*, 93(7) :076601, Aug 2004.
- [133] R. Shesterfield, J.C. McKeen, C.R. Newman, C.D. Frisbie, P.C. Ewbank, K.R. Mann, and L.L. Miller. Variable temperature film and contact resistance measurements on operating n-channel organic thin film transistors. *Journal of Applied Physics*, 95 :6396, 2004.
- [134] H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, G. Schmid, W. Radlik, and W. Weber. High-mobility polymer gate dielectric pentacene thin film transistors. *Journal of Applied Physics*, 92(9) :5259–5263, 2002.
- [135] R. Schroeder, L.A. Majewski, M. Voigt, and M. Grell. Memory performance and retention of an all-organic ferroelectric-like memory transistor. *IEEE Electron Device Letters*, 26 :69–71, 2005.
- [136] C. Leroux, J. Mitard, G. Guibado, X. Garros G. Reibold, B. Guillaumot, and F. Martin. Characterization and modeling of hysteresis phenomena in high k dielectrics. In *IEEE International Electron Devices Meeting*, 2004.
- [137] G. Gu, M.G. Kane, and S.C. Mau. Reversible memory effects and acceptor states in pentacene-based organic thin-film transistors. *Journal of Applied Physics*, 101 :014504, 2007.
- [138] S. Sheinert, K.P. Pernstich, B. Batlogg, and G. Paasch. Determination of trap distributions from current characteristics of pentacene field-effect transistors with surface modified gate oxide. *Journal of Applied Physics*, 102 :104503, 2007.
- [139] D.K. Hwang, K. Lee, J.H. Kim, and S. Im. Comparative studies on the stability

of polymer versus SiO_2 gate dielectrics for pentacene thin-film transistors. *Applied Physics Letters*, 89 :093507, 2006.

Résumé

Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'étude de composants organiques et moléculaires. Il porte sur le contrôle de l'interface oxyde de grille/semi-conducteur organique à l'aide de Monocouches Auto Assemblées (SAMs) dans les transistors à effet de champ organique (OFETs).

Nous avons dans un premier temps travaillé avec des OFETs à couche active de pentacène dont le diélectrique de grille a été modifié par des SAMs de type $\sigma - \pi$ (terminées pyrène ou phenyl) en configuration Top Contact. Après le greffage chimique en trois étapes de SAMs à chaîne alkyle longues et leur caractérisation, nous avons mesuré les paramètres transistors et nous avons démontré une amélioration des mobilités des porteurs de charges, une augmentation du rapport On/Off et une amélioration de la pente sous le seuil. Nous avons interprété ces résultats en terme de structure morphologique de la couche active de pentacène.

Dans la deuxième partie de notre thèse, nous nous sommes intéressés aux SAMs à chaîne alkyle plus courte greffées en une unique étape (le pentafluorophenylpropyltrichlorosilane ($C_9H_6F_5Cl_3Si$), le 4-phenylbutyltrichlorosilane ($C_{10}H_{13}Cl_3Si$) et l'octadecyltrichlorosilane ($C_{18}H_{37}SiCl_3$). La configuration du transistor adoptée pour cette étude est du type Bottom Contact. Nous avons obtenu par ces procédés des OFETs fonctionnant à des valeurs de pentes sous le seuil de 0.6 V/dec, des rapports On/Off de 10^8 et une mobilité de $0.3 \text{ cm}^2/V.s$. L'ensemble des résultats est discuté en terme d'interactions entre les porteurs de charges et le semi-conducteur organique (le pentacène) et les dipôles des molécules greffées.

Mots Clés : Transistors organiques à effet de champ - Pentacène - Monocouches Auto-Assemblées - Matériaux Conjugués

Abstract

This work deals with the Organic Field Effect Transistor and the effect of Self Assembled Monolayers on the gate dielectric/pentacene interface control.

In a first part, we worked with Pentacene OFET in Top Contact Configuration with gate dielectric modified by SAM $\sigma - \pi$ (ended by pyrene or phenyl group). After the surface modification by SAM operated chemically in three steps and characterization, we measured OFETs parameters and we obtained an improvement of the mobility, On/Off ratio and the subthreshold slope is also reduced. We discussed these results in terms of morphology structure of the pentacene active layer.

In a second part, we chemically modified the gate dielectric with pentafluorophenylpropyltrichlorosilane ($C_9H_6F_5Cl_3Si$), 4-phenylbutyltrichlorosilane ($C_{10}H_{13}Cl_3Si$) and octadecyltrichlorosilane ($C_{18}H_{37}SiCl_3$) SAMs in one step. These OFETs in Bottom Contact configuration showed mobility value of $0.3 \text{ cm}^2/V.s$, subthreshold slope of 0.6 V/dec and On/Off ratio of 10^8 . These results are analyzed in term of interactions between charge carriers and pentacene and dipoles values of SAMs.

Key Words : Organic Field Effect Transistor - Pentacene - Self Assembled Monolayers - Conjugated Materials