

50376
1997
421

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES-ARTOIS

N° Ordre: 2152

THESE



présentée en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

Spécialité: Sciences des Matériaux

par

Joël COLLET

**MONOCOUCHEs ORGANIQUES FONCTIONNALISEES.
PROPRIETES STRUCTURALES ET ELECTRIQUES; COMPOSANTS
ELECTRONIQUES A L'ECHELLE DU NANOMETRE.**

Soutenue le 10 Décembre 1997 devant la commission d'examen

Présidente: G. COULON
Rapporteurs: G. HOROWITZ
F. RONDELEZ
Examineurs: J.P. BOURGOIN
A. GLACHANT
G. GUEGAN
D. VUILLAUME

A ma famille

A mes amis

Ce qu'on aime le plus demeure, le reste est pacotille

Ce qu'on aime le plus ne risque pas de nous être ôté

Ce qu'on aime le plus est notre véritable héritage...

Ezra Pound

Canto LXXXI

La créativité est plus importante que la connaissance

A. Einstein

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé à l'Institut d'Electronique et de Micro-électronique du Nord dirigé par Monsieur E. CONSTANT.

Je remercie Monsieur M. LANNOO responsable du département ISEN de l'ITEMN et Monsieur D. STIEVENARD, responsable de l'équipe Physique Expérimentale du département ISEN, pour m'avoir accueilli dans leur équipe et pour l'intérêt qu'ils ont manifesté pour cette étude.

J'adresse mes plus profonds remerciements à Monsieur D. VUILLAUME. Ce travail n'aurait sans doute pas été mené à bon port sans ses compétences et ses conseils. Qu'il soit aussi remercié pour son accueil et sa sympathie.

Je remercie Monsieur G. HOROWITZ pour l'intérêt qu'il porte à ce travail en acceptant la difficile tâche de rapporteur.

Je suis très reconnaissant à Monsieur F. RONDELEZ qui, en plus de m'avoir ouvert les portes de son laboratoire à l'Institut Curie, a accepté de remplir le rôle de rapporteur.

Mes plus vifs remerciements vont à Messieurs A. GLACHANT, J.P. BOURGOIN et G. GUEGAN qui me font l'honneur de participer à ce jury.

Je remercie Madame G. COULON pour m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence du jury chargé de juger ce travail.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur D. DERESMES pour son amitié et son aide précieuse dans les expériences.

Merci également à J.V DAVIDOVITS, M. BONNIER, O. BOULOUSSA de l'Institut Curie pour leur aide précieuse en chimie et pour les discussions enrichissantes que nous avons eu. Merci à J.M GAY du CRMC2 pour le temps qu'il a consacré à l'analyse des couches monomoléculaires en réflectivité de rayons X. Je remercie également K. KHAM et C. CHEVROT de l'ESCOM pour la synthèse d'une des molécules utilisée dans ce travail.

Je remercie l'équipe de la centrale de technologie et en particulier MESSIEURS M. MULLER, M. FRANÇOIS, B. GRIMBERT, J.C. PESANT, A. LEROY et Mme A.

FATTORINI sans qui les composants n'auraient pas été réalisés dans d'aussi bonnes conditions. Je remercie également O. THARAUD pour les évaporations de polymère conducteurs et pour les intéressantes discussions que nous avons eu.

Je ne peux oublier de citer C. COINON, O. DEHAESE et O SCHULER avec qui j'ai passé les plus agréables moments de ces trois années et qui ont été de solides soutiens.

Enfin un grand merci à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de ce travail et en particulier à X. WALLART, J.P. NYS, L. MARKEY, A DEVOS, J.F. et E. LAMPIN, B. GRANDIDIER, F. SENEZ ainsi qu'à toute l'équipe de physique expérimentale et toute l'équipe de micro-électronique de l'ISEN pour les moments sympathiques passés ensemble.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
REFERENCES DE L'INTRODUCTION	5
CHAPITRE I. UNE BREVE PRESENTATION DES COUCHES MONOMOLECULAIRES: METHODES DE FABRICATION ET DE CARACTERISATION; APPLICATIONS	7
A. HISTORIQUE	7
B. FABRICATION ET PROPRIETES DES COUCHES MONOMOLECULAIRES	8
1. <i>Les films de Langmuir-Blodgett</i>	8
2. <i>Les films auto-assemblés</i>	11
a) Monocouches d'acides gras, thiols, sulfures sur les métaux	14
b) Couches auto-assemblées sur semi-conducteur	14
c) Silanisation.....	15
C. CARACTERISATION DES COUCHES MONOMOLECULAIRES	22
1. <i>Caractérisations physiques</i>	22
a) Spectroscopie infrarouge.....	22
b) Ellipsométrie	28
c) Réflectivité des rayons X	30
d) Angle de contact et énergie de surface	35
e) Spectroscopie de photo-électrons X	40
2. <i>Caractérisations électriques</i>	43
a) Conductivité DC	43
b) Conductivité AC et mesures capacitives	47
c) Photoémission interne	48
D. APPLICATIONS DES COUCHES MONOMOLECULAIRES	52
1. <i>Capteurs et dispositifs en micro-électronique</i>	52
2. <i>Isolants de grille organique dans des transistors à effet de champ</i>	53
REFERENCES CHAPITRE I	56
CHAPITRE II. FABRICATION ET CARACTERISATION PHYSIQUE DES MONOCOUCHE AUTO-ASSEMBLEES	61
A. FABRICATION DES MONOCOUCHE AUTO-ASSEMBLEES	61
1. <i>Silanisation</i>	61
2. <i>Modification chimique de la surface</i>	67
B. CARACTERISATION STRUCTURALE DES MONOCOUCHE AUTO-ASSEMBLEES	71
1. <i>Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier</i>	71
a) Monocouche d'OTS.....	73
b) Monocouche de TETS	75
c) Monocouche de DOMSC	76
d) Monocouches modifiées par voie chimique	80
2. <i>Ellipsométrie</i>	83
3. <i>Réflectivité des rayons X</i>	85
4. <i>Mesure d'angles de contact et d'énergie de surface</i>	90
5. <i>Spectroscopie de photo-électrons X</i>	96
C. CONCLUSION	99
REFERENCES CHAPITRE II	101
CHAPITRE III. CARACTERISATION ELECTRIQUE DES MONOCOUCHE AUTO-ASSEMBLEES	103
A. TRANSPORT PERPENDICULAIRE	103
1. <i>Caractéristiques courant-tension DC</i>	103
2. <i>Etude capacitive</i>	107
3. <i>Conductivité AC</i>	110
4. <i>Photoémission interne</i>	113

5. Conclusion.....	118
B. TRANSPORT PARALLELE	118
1. Caractéristiques DC.....	118
2. Conductivité DC en température.....	120
3. Conclusion.....	122
REFERENCES CHAPITRE III.....	123
CHAPITRE IV. APPLICATION DES COUCHES MONOMOLECULAIRES AUTO-ASSEMBLEES :	
LES TRANSISTORS.....	124
A. INTERETS ET OBJECTIFS.....	124
B. LE TRANSISTOR A EFFET DE CHAMP A ISOLANT ORGANIQUE.....	125
1. Principe du transistor à effet de champ à contacts Schottky.....	127
2. Fabrication et problèmes technologiques.....	129
3. Tests électriques, $I_d(V_d)$, $I_d(V_g)$, mobilité.....	135
a) Tests électriques préliminaires.....	135
b) Caractéristiques des transistors.....	137
c) Mesures des caractéristiques des transistors en température.....	148
4. Conclusion.....	152
C. LE TRANSISTOR FILM MINCE A MONOCOUCHE AUTO-ASSEMBLEE ET SEMI-CONDUCTEUR ORGANIQUE	153
1. Fabrication et problèmes technologiques.....	154
2. Tests électriques, $I_d(V_d)$, $I_d(V_g)$, mobilité.....	158
3. Conclusion.....	169
REFERENCES CHAPITRE IV.....	170
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	172
ANNEXE.....	176

LISTE DES ILLUSTRATIONS

Figure 1: Estimation du nombre d'atomes nécessaires pour stocker un bit d'information pour diverses technologies en fonction du temps.	1
Figure L1: Isotherme Π -A classiquement rencontrée dans la fabrication d'une couche de Langmuir.	8
Figure L2: Représentation schématique d'une monocouche d'acide gras sur une surface d'eau: (a) phase gaz, (b) phase liquide expansé, (c) phase liquide condensé.	9
Figure L3: Isothermes de pression d'une couche de Langmuir pour diverses températures.	10
Figure L4: Structure type des molécules pour la formation des SAM: Vue schématique des forces agissant dans une couche monomoléculaire auto-assemblée.	13
Figure L5: Description de la réaction de silanisation.	16
Figure L6: Température critique en fonction du nombre de carbones de la chaîne alkyle.	17
Figure L7: Evolution du taux de couverture des diverses phases de molécules $C_{18}H_{37}SiCl_3$ observées par microscopie de force atomique en fonction du temps à 12 °C. \square =Couverture de la surface, \bullet =Phase LE*, X=Phase LC*.	18
Figure L8: Vue instantanée du réseau polymère. Les petits cercles vides représentent les atomes d'hydrogènes et les lignes en pointillé entre atomes d'hydrogène et d'oxygène représentent les liaisons hydrogène.	19
Figure L9: Représentation schématique d'une molécule d'alkylthiol sur une surface métallique lors d'une expérience en incidence rasante (à gauche) et diagramme du groupe $-CH_2-$ et de ses transitions dipolaires.	23
Figure L10: Spectre infrarouge en mode GA de la chaîne de 21 carbones d'alkylthiol sur l'or.	24
Figure L11: Description schématique d'une expérience de spectroscopie ATR.	25
Figure L12: Calcul de la variation de l'angle directeur d'une chaîne d'alkyle en fonction du rapport dichroïque.	26
Figure L13: Evolution de la position des pics de vibration des groupes méthylènes en fonction de la température de silanisation dans une monocouche d'OTS.	27
Figure L14: Description schématique d'un ellipsomètre.	28
Figure L15: Evolution du taux de couverture avec la température de silanisation pour une chaîne de 18 carbones, $T_C=28$ °C pour l'OTS.	30
Figure L16: Géométrie d'une expérience de réflectivité des rayons X.	31
Figure L17: Réflexion d'une onde sur plusieurs interfaces dans une expérience de réflectivité des rayons X.	32
Figure L18: Signal de réflectivité des rayons X et ajustement réalisé avec un modèle à N couches ($a=1, b=2, c=3$) sur une monocouche d'OTS.	34
Figure L19: Angle de contact d'une goutte à l'équilibre sur une surface.	36
Figure L20: Détermination de l'énergie critique (γ_C) d'une surface par la méthode de Zisman. Exemple pour une de nos monocouches d'octadécyltrichlorosilane sur silicium réalisée à $T < T_C$.	37
Figure L21: Méthode d'Owens-Wendt pour une de nos monocouches d'OTS sur silicium. On utilise trois liquides: l'hexadécane ($\gamma_L=27$ mN.m ⁻¹), le diodométhane ($\gamma_L=49.8$ mN.m ⁻¹ , $\gamma_L^d=48.5$ mN.m ⁻¹), et l'eau ($\gamma_L=72.8$ mN.m ⁻¹ , $\gamma_L^d=21.8$ mN.m ⁻¹). L'intersection avec l'axe des ordonnées donne $\gamma_S^d=23.2$ mN.m ⁻¹ , la pente donne $\gamma_S^p=0.7$ mN.m ⁻¹ .	38
Figure L22: Spectres XPS en fonction de l'angle d'analyse par rapport à la surface d'une monocouche d'OTS réalisée à l'ambiante ($T < T_C$) sur silicium.	41
Figure L23: Spectre XPS (Pic Si _{2p}) d'un échantillon de silicium hydrogéné recouvert d'une couche monomoléculaire (chaîne alkyle) après exposition au chloroforme bouillant (2 heures), à l'eau bouillante (7 heures) et à l'air (11 semaines). Un spectre normalisé d'un échantillon recouvert de 1 nm d'oxyde natif est montré en comparaison.	42
Figure L24: Conductivité en fonction de l'épaisseur de la monocouche dans un dispositif Al/monocouche de LB d'acide gras (n carbones de long)/Hg ou Al.	44
Figure L25: Comparaison des conductivité en fonction des longueurs de chaînes mesurée par Boulas et al. et par Mann et al. et Polymeropoulos et al.	45
Figure L26: Description schématique du phénomène de photoinjection mis en jeu dans une mesure de hauteur de barrière ϕ_B , électrode de gauche polarisée négativement par rapport à celle de droite.	49
Figure L27: Description schématique du phénomène de photoinjection mis en jeu dans une mesure de bande interdite E_g (électrode de gauche négative par rapport à celle de droite).	51
Figure II.1: Mode opératoire de la technique d'auto-assemblage.	63
Figure II.2: Vue schématique des trois molécules utilisées (OTS, TETS, DOMSC).	65

Figure II.3: Vue schématique d'un assemblage σ - π , et de l'anisotropie de conduction en résultant.	66
Figure II.4: Représentation plane des alcools utilisés dans notre étude.	69
Figure II.5: Représentation schématique des trois assemblages moléculaire σ - π obtenus par la réaction d'estérification.	70
Figure II.6: Description schématique de l'accessoire ATR.	72
Figure II.7: Spectre FTIR d'une monocouche d'OTS en mode ATR en polarisation p.	73
Figure II.8: Evolution de la position des pics $(\text{CH}_2)_a$ et $(\text{CH}_2)_s$ en fonction de la température de recuit (30 min. He).	74
Figure II.9: Evolution du rapport dichroïque sur le pic $(\text{CH}_2)_a$ en fonction de la température de recuit (30 min. He).	74
Figure II.10: Région $3100\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$ du spectre FTIR d'une monocouche de TETS en mode ATR en polarisation s.	75
Figure II.11: Région $2000\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ du spectre FTIR d'une monocouche de TETS en mode ATR non polarisé.	76
Figure II.12: Spectre de la monocouche de DOMSC en mode ATR polarisé p et non polarisé.	78
Figure II.13: Spectre de la molécule DOMSC en solution dans CCl_4 .	79
Figure II.14: Vue de la conformation de la molécule DOMSC optimisée par MOPAC 6.0.	80
Figure II.15: Pics $\text{C}=\text{C}$ (1641 cm^{-1}) et $\text{C}=\text{O}$ (1740 cm^{-1} et 1711 cm^{-1}) ajustés par des Lorentziennes avant et après la réaction d'oxydation.	81
Figure II.16: Spectre infrarouge en mode ATR non polarisé des monocouches fonctionnalisées par un groupement π lors d'une réaction d'esterification.	83
Figure II.17: Comparaison entre les épaisseurs mesurées par ellipsométrie par le couplage ellipsométrie-capacité et les valeurs théoriques.	84
Figure II.18: (a) Exemple de signal de réflectivité des rayons X et de l'ajustement réalisé: couche monomoléculaire terminée ényle (TETS), (b) Densité électronique résultant de l'ajustement (modèle à une couche).	85
Figure II.19: Comparaison entre les épaisseurs moyennes mesurées par réflectivité des rayons X d'après q_{min} , les épaisseurs moyennes calculées par le couplage ellipsométrie-capacité et les valeurs théoriques.	86
Figure II.20: Epaisseurs des monocouches, tête greffante exclue, obtenues par ajustement sur les courbes de réflectivité des rayons X.	87
Figure II.21: Dispositif expérimental permettant d'obtenir l'angle de contact: après le dépôt d'une goutte sur l'échantillon, l'ordinateur recueille l'image grâce à la camera. L'angle de contact est déterminé automatiquement par l'ordinateur.	91
Figure II.22: Energie de surface critique des monocouches d'OTS déterminée par la méthode de Zisman en fonction de la température de recuit. Le calcul est effectué avec les quatre alcanes de la Table II.4.	92
Figure II.23: Energie de surface des monocouches d'OTS déterminée par la méthode d'Owens-Wendt en fonction de la température de recuit. Le calcul est effectué avec deux séries de liquides de la Table II.4.	93
Figure II.24: Méthode d'Owens-Wendt sur une monocouche de TETS avec quatre liquides (eau, diiodométhane, diéthylèneglycol et alcool benzylique)	94
Figure II.25: Spectre XPS d'une monocouche d'OTS sur silicium.	97
Figure II.26: Pic C1s d'une monocouche terminée par le groupement acide carboxylique.	98
Figure III.1: Meilleures densités de courant obtenues sur les structures MMS en fonction de la terminaison de la monocouche.	104
Figure III.2: Histogrammes des densités de courant à 1 volt pour les couches monomoléculaires avec différentes fonctionnalités terminales.	105
Figure III.3: Histogrammes des conductivité à l'origine en fonction de la fonctionnalité terminale de la monocouche.	106
Figure III.4: Courbe $\log(G)=f(\log(\omega))$ pour une monocouche de TETS.	111
Figure III.5: Courbe $\log(G)=f(\log(\omega))$ pour une monocouche de DOMSC	112
Figure III.6: Vue de l'échantillon monté en boîtier TO8. Les connections (substrat et électrodes) sont réalisées à la laque d'argent.	113
Figure III.7: Synoptique du banc de mesures de photoémission.	114
Figure III.8: Photocourant normalisé par le flux à la puissance $\frac{1}{2}$ pour les monocouches de chaînes alkyles, à $V_g < 0$	116
Figure III.9: Photocourant normalisé par le flux à la puissance $\frac{1}{2}$ pour les monocouches fonctionnalisées par un groupement π , à $V_g > 0$. La courbe du pyrène méthanol est décalée de 0.5 eV vers les hautes énergies par souci de clarté.	117
Figure III.10: Description de l'approximation de barrière moyenne.	117

Figure III.11: Détermination de la conductivité parallèle de trois assemblages moléculaire de type $\sigma-\pi$.	120
Figure III.12: Diagramme d'Arrhénius de la conductance (distance inter-électrodes de 90 μm) pour trois assemblages moléculaires de type $\sigma-\pi$.	121
Figure III.13: Structure de bande de Al/carbazole/Al pour le transport parallèle dans le plan des groupements π (carbazole) du DOMSC, δ étant la largeur de la bande des états localisés.	122
Figure IV.1: Description schématique d'un transistor p-MISFET.	126
Figure IV.2: Diagramme de bande à la surface du semi-conducteur dans un dispositif SB-MISFET canal p. En haut, condition d'équilibre; au milieu, la surface est en inversion; en bas, une tension de drain est appliquée, un courant (tunnel et thermo-ionique) peut circuler.	128
Figure IV.3: Description schématique de la fabrication du SB-MMSFET.	130
Figure IV.4: Implantation de type p en surface: profil calculé de concentration des dopants.	133
Figure IV.5: Photographies des dispositifs SB-MMSFET réalisés.	134
Figure IV.6: Courants de fuite de grille+plot typiquement observés.	136
Figure IV.7: Caractéristiques $J(V)$ typiques des diodes Schottky de source et drain.	137
Figure IV.8: Caractéristique $I_D(V_G)$ typiquement observée pour un transistor de type "canal long" ($L=0.8 \mu\text{m}$).	138
Figure IV.9: Caractéristique $I_D(V_G)$ typiquement observée pour un transistor de type "canal court" ($L=25 \text{ nm}$).	139
Figure IV.10: Valeurs de la pente sous le seuil en fonction de la longueur de canal pour différents V_D .	140
Figure IV.11: Valeurs de la tension de seuil V_T en fonction de la longueur de grille.	141
Figure IV.12: Caractéristiques $I_D(V_D)$ d'un transistor de type "canal court" ($L=25 \text{ nm}$).	143
Figure IV.13: Caractéristiques $I_D(V_D)$ d'un transistor de type "canal long" ($L=0.2 \mu\text{m}$).	143
Figure IV.14: Comparaison des caractéristiques $I_D(V_D)$ entre deux transistors de type "canal court" ($L=25 \text{ nm}$).	144
Figure IV.15: Diagramme $I_D=f(V_D^2)$ pour le SB-MMSFET FET N°1.	145
Figure IV.16: Résistance série en fonction de la longueur de grille.	145
Figure IV.17: Courant de drain $I_{D\text{sat}}$ à $V_D=-1 \text{ V}$ en fonction de la longueur de grille.	146
Figure IV.18: Transconductance g_{msat} à $V_D=-1 \text{ V}$ en fonction de la longueur de grille.	147
Figure IV.19: Diagramme de bande du transistor SB-MISFET en fonction de la tension de grille.	149
Figure IV.20: Evolution de la hauteur de barrière canal/contact en fonction de la tension de grille.	150
Figure IV.21: Evolution de l'aire d'injection des contacts Schottky en fonction de la tension de drain	150
Figure IV.22: Caractéristique $I_D(V_G)$ en fonction de la température.	152
Figure IV.23: Description schématique d'un TFT.	154
Figure IV.24: Description schématique de la fabrication du OTFT.	157
Figure IV.25: Photographies des OTFT réalisés.	158
Figure IV.26: Densité de courant de grille typiquement observée sur les OTFT.	159
Figure IV.27: Caractéristiques $I_D(V_G)$ typiquement observées pour un TFT canal long ($L=0.5 \mu\text{m}$)	160
Figure IV.28: Caractéristiques $I_D(V_G)$ typiquement observées pour un TFT canal court ($L=50 \text{ nm}$).	160
Figure IV.29: Valeurs de la pente sous le seuil en fonction de la longueur du canal pour différents V_D .	162
Figure IV.30: Exemple de transconductance d'un OTFT "canal long" ($L=1 \mu\text{m}$).	163
Figure IV.31: Mobilité d'effet de champ des OTFT à $V_D=-0.5 \text{ V}$ en fonction de la longueur de grille.	164
Figure IV.32: Mobilité d'effet de champ en fonction de la conductivité: comparaison entre nos résultats et la littérature.	165
Figure IV.33: Caractéristiques $I_D(V_D)$ typiques d'un OTFT canal court ($L=50 \text{ nm}$).	166
Figure IV.34: Diagramme de Fowler-Nordheim sur un OTFT de 50 nm de longueur de grille.	167
Figure IV.35: Variation de la hauteur de barrière source/polymère en fonction de la tension de grille pour un OTFT canal court ($L=50 \text{ nm}$)	167
Figure IV.36: Caractéristiques $I_D(V_D)$ typiques d'un OTFT canal long ($L=0.5 \mu\text{m}$).	168
Tableau L.1: Position des pics de vibration du groupe $-\text{CH}_2-$ pour une chaîne alkylthiol sur l'or, n est le nombre de carbones de la chaîne.	24
Tableau L.2: Paramètres obtenus par Tidswell et al. en utilisant un modèle à N couches sur le signal de réflectivité des rayons X d'une couche d'OTS sur silicium.	34
Tableau L.3: Energies de surface critique pour diverses terminaison.	39

Tableau I.4: Angles de contact avec l'eau $\theta(\text{H}_2\text{O})$ et l'hexadécane $\theta(\text{HD})$ de couches monomoléculaires de dérivés thiols sur l'or (tous les angles ± 2).	40
Tableau II.1: Valeurs des paramètres d'ajustement sur les courbes de réflectivité de rayons X.	88
Tableau II.2: Nombre d'électrons par molécule ou par groupe terminal.	89
Tableau II.3: Aires occupées par les molécules au sein des monocouches calculée d'après les courbes de réflectivité de rayons X	89
Tableau II.4: Principaux liquides tests utilisés pour nos mesures de tensions de surface avec la tension de surface dispersive γ_L^d et polaire γ_L^p à 20°C.	91
Tableau II.5: Energies de surfaces de nos monocouches déterminées par la méthode d'Owens Wendt avec quatre liquides (eau, diiodométhane, alcool benzylique, diéthylèneglycol).	94
Tableau II.6: Résultats des ajustements réalisés sur le pic C_{1s} des monocouches fonctionnalisées. Rendement estimé de la réaction d'oxydation.	99
Tableau III.1: Couplage ellipsométrie-mesures capacitives: épaisseur et constante diélectrique. (a): pour le carbazole la permittivité est calculée à partir de l'épaisseur obtenue par la réflectivité des rayons X.	109
Tableau III.2: Valeurs de n pour différentes monocouches.	111
Tableau III.3: Hauteurs de barrières à l'injection des électrons du métal vers le semi-conducteur ($V_g < 0$) et du semi-conducteur vers le métal ($V_g > 0$) pour les différentes couches monomoléculaires.	115
Tableau IV.1: Détail des étapes de fabrication du SB-MMSFET.	131
Tableau IV.2: Détail des étapes de fabrication du OTFT.	155
Tableau IV.3: Comparaison des valeurs de pente sous le seuil en fonction du semi-conducteur et de l'isolant de grille.	162
Tableau IV.4: Comparaison des mobilités d'effet de champ en fonction du champ électrique drain-source sur divers dispositifs.	163

INTRODUCTION

INTRODUCTION

La demande croissante de dispositifs de traitement de l'information de plus en plus puissants, rapides, performants et économiques conduit inéluctablement à une intégration de plus en plus poussée comme nous le montre les évolutions du marché de la micro-électronique. Cette intégration implique (Figure 1) une réduction de taille de plus en plus importante des constituants élémentaires de ces dispositifs: les transistors. A l'heure actuelle, les dispositifs présents sur le marché sont constitués de transistors à effet de champ (FET) d'une longueur de canal $L=0.35 \mu\text{m}$ et la prochaine génération sera elle constituée de transistors d'une longueur de canal $L=0.25 \mu\text{m}$. En laboratoire, des dispositifs de longueur de canal inférieure à 50 nm, dimensions d'une grosse molécule organique, existent déjà et des recherches sur des FET de longueur de grille inférieure à 10 nm sont en cours.¹

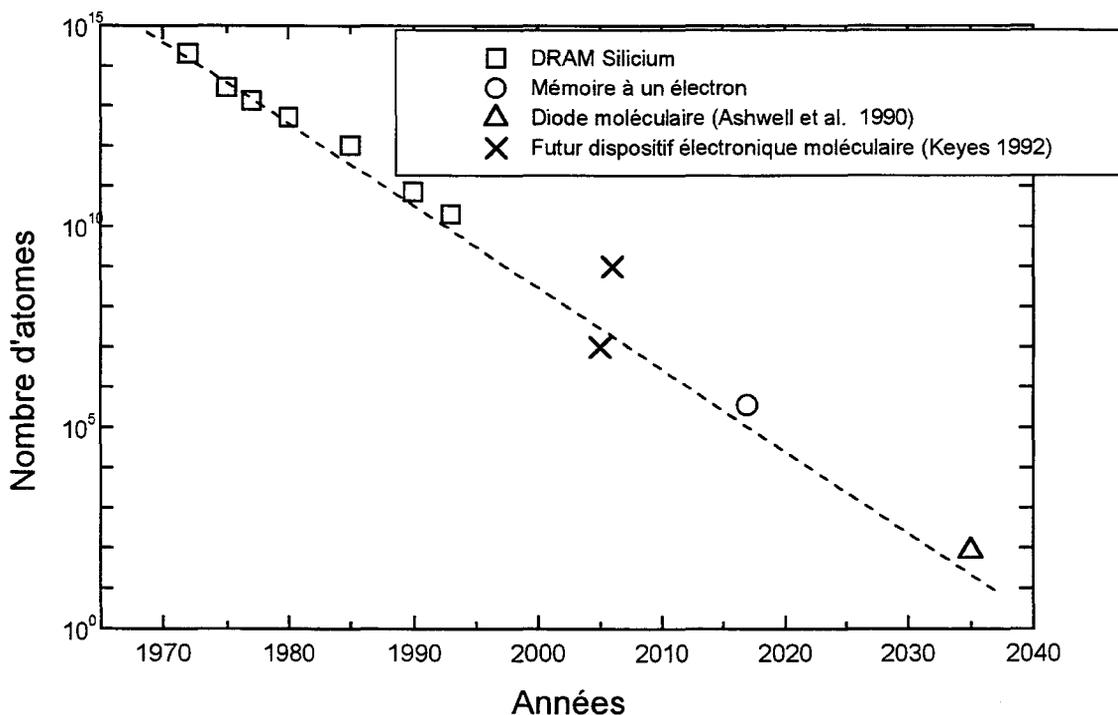


Figure 1: Estimation du nombre d'atomes nécessaires pour stocker un bit d'information pour diverses technologies en fonction du temps (d'après [2]).

De plus, ces dimensions de canal impliquent un isolant de grille d'épaisseur inférieure à $d=50$ Å. Or, la silice, isolant traditionnellement utilisé en micro-électronique perd ses bonnes qualités d'isolant pour des épaisseurs inférieures à environ 35 Å pour deux raisons:

- Les défauts structuraux jouent un rôle plus important dans les phénomènes de courant de fuite (par exemple l'effet tunnel résonnant est facilité) et les interfaces, où résident en particulier certains de ces défauts, jouent un rôle plus important par rapport au volume.

- La faible épaisseur couplée à une hauteur de barrière à l'interface Isolant/Semi-conducteur relativement petite (inférieure à 3 eV pour $d < 4.5$ nm) favorise les courants de fuite par effet tunnel entre la grille et le semi-conducteur. De plus, les imperfections de l'oxyde font diminuer cette hauteur de barrière.

Mann et Kuhn³ ainsi que Tanguy⁴ ont suggéré, dès le début des années soixante-dix, que les assemblages bidimensionnels de molécules organiques pourraient présenter des avantages intéressants pour réaliser des films isolants ultra-minces de bonne qualité. Qui plus est, il est possible de réaliser ces assemblages monomoléculaires avec une très grande variété de molécules, y compris des molécules possédant elles mêmes une fonction de traitement de l'information.^{5,6} Ashwell et al. ont par exemple réalisé des assemblages moléculaires (monocouche et multicouche) par la technique de Langmuir-Blodgett présentant des propriétés de rectification du courant (diode moléculaire).^{7,8,9,10} Néanmoins, jusqu'à récemment, la difficulté de réaliser des assemblages moléculaires sans défauts pour une utilisation dans le domaine du traitement de l'information a été un obstacle à la fabrication de dispositifs fiables.

Notre étude s'intègre dans une vaste discipline nommée Electronique Moléculaire^{6,9,11} et qui regroupe, au sens large, toutes les recherches menées sur le traitement de l'information par des processus, qu'ils soient chimique, optique, électrique ou magnétique, dans des dispositifs constitués, pour tout ou partie, de molécules. Les études menées dans ce domaine, à l'échelle de la molécule isolée -le composant unimoléculaire- comme à l'échelle macroscopique où un grand nombre de molécules sont impliquées -par exemple les afficheurs à cristaux liquides-, concernent plusieurs disciplines scientifiques, de la chimie à la physique en passant par la biologie, la nanotechnologie et l'électronique.

Le but de ce travail est d'étudier la possibilité d'utiliser des films monomoléculaires auto-assemblés sur des substrats solides (métaux, oxydes, semi-conducteurs...) dans des dispositifs largement sub-microniques et dans des composants moléculaires. Il s'intègre dans le thème "nouveaux matériaux pour l'électronique" de l'IEMN qui regroupe également des études sur les polymères conducteurs et les supraconducteurs organiques.

Nous nous basons sur les récents développements,¹² menés par l'équipe de Francis Rondelez à l'institut Curie, d'une technique mise au point par W.A. Zisman,¹³ et améliorée par Sagiv¹⁴ et qui permet de former des films monomoléculaires denses et ordonnés par adsorption spontanée de molécules organiques en solution sur un substrat solide. Ces films monomoléculaires auto-assemblés sont très prometteurs pour des applications en micro-électronique, comme solution pour dépasser les limitations rencontrées pour diminuer les dimensions des composants en dessous d'environ 50 nm. Citons simplement deux exemples. Des monocouches auto-assemblées d'alkylsilanes ou d'alkylthiols ont été utilisées avec succès comme résine pour la lithographie électronique¹⁵ sur Si, SiO₂ et GaAs avec une résolution de 5 à 6 nm. Il a été démontré que les mêmes monocouches forment des isolants ultra-minces (19 Å) présentant un courant de fuite 10⁵ fois plus faible que celui d'un film de SiO₂ d'épaisseur équivalente.¹⁶ Cette technique permet aussi d'étudier des molécules isolées (fil ou diode moléculaire)¹⁷ ou bien le couplage entre matériaux organiques et inorganiques, par exemple une monocouche auto-assemblée permet de contrôler l'adsorption de protéines électro-actives (bactériorhodopsine) sur un substrat de silicium.¹⁸

Le travail présenté dans ce manuscrit prolonge les études menées à l'IEMN sur les propriétés électriques de monocouches auto-assemblées sur silicium¹⁶ et sur la réalisation de transistors à effet de champ à base de semi-conducteurs organiques.¹⁹ Nous étudierons tout d'abord les caractéristiques structurales (spectroscopie infrarouge, mesures d'angles de contact, ellipsométrie, spectroscopie de photo-électrons X et réflectivité X) et électriques (photoconduction et photoémission, conductivités DC et AC, mesures de capacité) des couches monomoléculaires réalisées dans le cadre de notre étude. En particulier, nous étudierons l'influence de la fonctionnalisation terminale de la monocouche (greffage d'un groupement conjugué ou aromatique) sur les caractéristiques structurales et électriques ainsi que l'influence des étapes technologiques de réalisation d'un composant (lithographie, dépôt de métal, gravures...). Une première partie sera consacrée à des modifications simples de la surface (terminaison ényle transformée en terminaison acide carboxylique). Ces monocouches

seront utilisées dans les dispositifs présentés ci après. La deuxième partie sera consacrée à la fonctionnalisation par des groupements conjugués dont l'objectif est la réalisation d'un transistor moléculaire. Ce transistor est toujours en cours d'étude (voir conclusion et perspectives).

Deux types de dispositifs, de taille sub-micronique et nanométriques, la partie organique du composant prenant une part de plus en plus importante, seront réalisés et étudiés lors de ce travail. Le premier est un FET silicium de longueur de grille 25 nm et utilisant une monocouche auto-assemblée de 1.9 nm d'épaisseur comme isolant de grille. Ce transistor est similaire à ceux étudiés par Larkins et al.^{20,21} mais qui utilisaient des multicouches de Langmuir-Blodgett comme isolant de grille et qui présentaient des longueurs de grilles d'environ 10 μm . Le second transistor est un transistor film mince (TFT) utilisant un oligomère conducteur (le sexi-thiophène) comme matériau actif et une monocouche auto-assemblée de 1.9 nm d'épaisseur comme isolant de grille. La longueur de canal est de 50 nm. Ce composant est donc similaire, bien que de géométrie fortement réduite, à ceux étudiés par plusieurs groupes dans le monde.^{22,23,24,25}

Ce mémoire est organisé comme suit. Après un court historique et une présentation générale des diverses méthodes de fabrication et de caractérisation des couches monomoléculaires et de leurs utilisations en micro-électronique (chapitre I), nous présenterons et décrirons la fabrication des monocouches étudiées lors de ce travail et nous présenterons leurs caractéristiques structurales (chapitre II). Une caractérisation électrique détaillée de ces couches monomoléculaires sera présentée au chapitre III avant l'étude des dispositifs réalisés avec ces systèmes. Dans le chapitre IV nous présenterons d'abord le FET à isolant de grille moléculaire de longueur de grille 25 nm. Nous comparerons les caractéristiques de ce transistor avec les résultats des FET silicium les plus avancés présentés dans la littérature. Les résultats obtenus sur le TFT à semi-conducteur organique et à isolant moléculaire seront ensuite présentés et discutés et une comparaison avec des dispositifs similaires à isolant inorganique sera réalisée. Finalement, nous concluons ce manuscrit et nous présenterons quelques perspectives d'utilisation des couches monomoléculaires en micro-électronique.

REFERENCES DE L'INTRODUCTION

- ¹: Rapport de conjoncture 1996 du CNRS, département SPI.
- ²: X. Wu, "Studies of organic complexes and thin films as materials for molecular electronics", PhD thesis, University of Alabama (1995)
- ³: B. Mann et H. Kuhn, *J. Appl. Phys.* **42**, 4398 (1971)
- ⁴: J. Tanguy, *Thin Solid Films* **13**, 33 (1972)
- ⁵: "An introduction to Ultrathin Organics Films: from Langmuir-Blodgett to Self-assembly", A. Ulman, Academic Press San Diego (1991)
- ⁶: "L'électronique Moléculaire, perspectives en matière du traitement de l'information", Masson, Paris (1988)
- ⁷: G.J. Ashwell, J.R. Sambles, A.S. Martin, W.G. Parker, M. Szablewski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1374 (1990)
- ⁸: A.S. Martin, J.R. Sambles, G.J. Ashwell, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 218 (1993)
- ⁹: "Molecular electronics", G.J. Ashwell Ed., Wiley & Sons Inc., New York (1992)
- ¹⁰: R.M. Metzger, B. Chen, U. Höpfner, M.V. Lakshmikantham, D. Vuillaume, T. Kawai, X. Wu, H. Tachibana, T.V. Hughes, H. Sakurai, J.W. Baldwin, C. Hosch, M.P. Cava, L. Brehmer, G.J. Ashwell, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 10455 (1997)
- ¹¹: "Introduction to Molecular Electronics", M.C. Petty, M.R. Bryce, D. Bloor Eds. Edward Arnold, London (1995)
- ¹²: J.B. Brzoska, N. Shahidzadeh et F. Rondelez, *Nature* **360**, 719 (1992)
- ¹³: (a) W.C. Bigelow, D.L. Pickett et W.A. Zisman, *J. Colloid Sci.* **1**, 513 (1946); (b) W.A. Zisman in "Friction and Wear", R. Davis Ed., Elsevier, New York (1959), p 118
- ¹⁴: R. Maoz, J. Sagiv, *J. Colloid. Inter. Sci.* **100**, 465 (1984)
- ¹⁵: (a) R.C. Tiberio et al., *J. Vac. Sci. Technol. B* **11**, 2823 (1993); (b) R.C. Tiberio et al., *Appl. Phys. Lett.* **62**, 476 (1993); (c) R.C. Tiberio et al., *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**, 3663 (1994); (d) M.J. Lercel et al., *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1504 (1996); (e) M.J. Lercel et al. *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 1844 (1996)

- ¹⁶: (a) P. Fontaine, D. Goguenheim, D. Deresmes, D. Vuillaume, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 2256 (1993); (b) D. Vuillaume, J. Collet, P. Fontaine, D. Deresmes, *Proc. Essderc'93*, J.Borel, P.Gentil, J.P. Noblanc, A. Nouailhat and M. Verdone Ed., Editions Frontières, Gif-sur-Yvettes, (1993); (c) C. Boulas, J.V. Davidovits, F Rondelez, D. Vuillaume, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4797 (1996)
- ¹⁷: L.A. Bumm, J.J. Arnold, M.T. Cygan, T.B. Dunbar, T.P. Burgin, L. Jones, D.L. Allara, J.M. Tour, P.S. Weiss, *Science* **271**, 1705 (1996)
- ¹⁸: R.A. Brizzolara, B.C. Beard, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12**, 2981 (1994)
- ¹⁹: O. Brihaye, C. Legrand, A. Chapoton, C. Chevrot, A. Siove, *Syn. Met.* **55-57**, 5075 (1993)
- ²⁰: C.D. Fung, G.L. Larkins, *Thin Solid Films* **132**, 33 (1985)
- ²¹: G.L. Larkins, C.D. Fung, S.E. Rickert, *Thin Solid Films* **180**, 217 (1989)
- ²²: X. Peng, G. Horowitz, D. Fichou, F. Garnier, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2013 (1990)
- ²³: G. Horowitz, X. Peng, D. Fichou, *J. Appl. Phys.* **67**, 528 (1990)
- ²⁴: L. Torsi, A. Dodabalapur, H.E. Katz, *J. Appl. Phys.* **78**, 1088 (1995)
- ²⁵: A.R. Brown, A. Pomp, D.M. de Leeuw, D.B.M. Klaasen, E.E. Havinga, P. Herwig, K. Müllen, *J. Appl. Phys.* **79**, 2136 (1996); A.R. Brown, C.P. Jarret, D.M. de Leeuw, M. Matters, *Synthetic Metals* **88**, 37 (1997)

CHAPITRE I:
UNE BREVE PRESENTATION DES
COUCHES MONOMOLECULAIRES:
METHODES DE FABRICATION ET DE
CARACTERISATION; APPLICATIONS

Chapitre I. Une brève présentation des couches monomoléculaires: Méthodes de fabrication et de caractérisation; applications

A. *Historique*

Les premières études sur les couches moléculaires remontent à l'époque de Benjamin Franklin (1706-1790), qui remarqua que de très petites quantités d'huile d'olive avaient la faculté de former un film très mince et très étendu sur une surface d'eau.¹ Dans les années 1880, Lord Rayleigh et Agnes Pockels étudièrent diverses propriétés de ces "films sur l'eau" et donnèrent une première détermination de l'épaisseur de ces films,¹ soit 16 Å pour un film d'huile d'olive. En 1919, Irving Langmuir et Katharine Blodgett mirent au point la technique, encore utilisée actuellement, de fabrication des films sur l'eau, dits films de Langmuir, et de leur transfert sur un substrat solide, dits films de Langmuir-Blodgett. Ils confirmèrent que ces films étaient d'épaisseur monomoléculaire, les molécules (acides gras) étant, en première approximation, perpendiculaires à la surface de l'eau et orientées dans le même sens. Une autre méthode de fabrication de films monomoléculaires, par chimisorption directement sur un support solide, fut mise au point par Zisman et al.² en 1946 pour les besoins de la chromatographie. Ces films sont dits auto-assemblés car leur formation se fait par l'adsorption spontanée sur un substrat solide de molécules contenues dans un solvant. D'autres méthodes de fabrication de films monomoléculaires, dérivant du principe de Langmuir-Blodgett ou de Zisman furent aussi inventées. Le travail essentiel de ces pionniers a été résumé par Gaines dans un livre paru en 1966.³

Actuellement, l'intérêt porté à ces films monomoléculaires est toujours aussi vivace et les champs d'applications et d'études de ces systèmes moléculaires sont vastes et s'étendent de l'étude sur les films anti-givre au traitement de l'information.⁴ C'est donc à ce dernier domaine, et en particulier à l'utilisation des couches monomoléculaires dans les transistors fortement sub-microniques et nanométriques (en dessous de 100 nm de longueur de grille) que nous allons nous intéresser tout au long de ce manuscrit, après avoir présenté plus en détail les moyens de fabrication et de caractérisation de ces films, ainsi que quelques exemples d'applications.

B. Fabrication et propriétés des couches monomoléculaires

1. Les films de Langmuir-Blodgett

Les molécules utilisées pour fabriquer des couches monomoléculaires par la technique de Langmuir-Blodgett peuvent être simples ou relativement complexes mais elles présentent toutes la propriété d'être amphiphiles,^{1,3} c'est à dire qu'une partie de la molécule est hydrophile tandis que l'autre partie est hydrophobe. C'est le cas par exemple des acides gras, composés d'une longue chaîne hydrocarbonée $-(CH_2)_n-CH_3$, hydrophobe, et d'un groupe carboxylique $-COOH$, hydrophile. Lorsqu'elles sont dispersées à la surface de l'eau, ce comportement implique que les molécules résident à l'interface air-eau et c'est pour cela qu'elles sont aussi appelées surfactants. Un piston mobile à la surface de l'eau permet de comprimer les molécules et de former un film monomoléculaire. La densité de la couche moléculaire est contrôlée par la pression appliquée par le piston. La **Figure I.1**² représente schématiquement l'isotherme de pression d'une couche de Langmuir où l'on représente la pression de surface Π en fonction de l'aire moyenne A occupée par une molécule à une température donnée. On y repère trois régimes distincts en fonction de la pression.

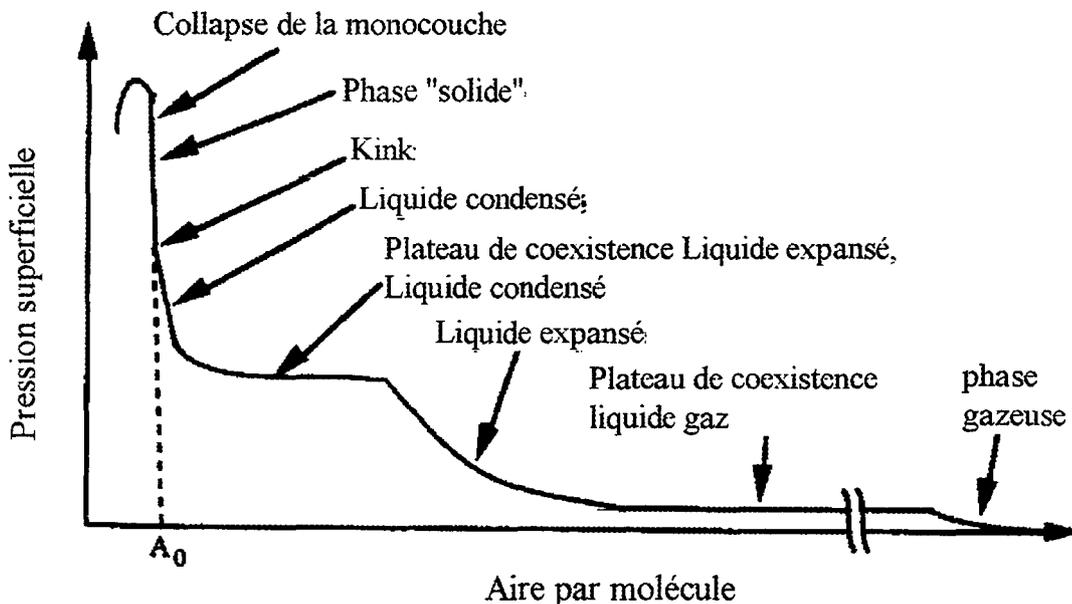


Figure I.1: Isotherme Π - A classiquement rencontrée dans la fabrication d'une couche de Langmuir (d'après [5]).

Dans la phase la moins dense (faible pression de surface, grande aire), appelée phase Gaz (G), les molécules sont libres de se déplacer à la surface de l'eau et ont très peu d'interaction entre elles. Si on augmente la pression sur le film, les molécules se redressent, la tête hydrophile résidant seule à l'interface air-eau. Dans cet état dit Liquide Expansé (LE), les chaînes hydrophobes des molécules sont en interaction avec leur voisines mais ont un espace libre autour d'elles pour se déformer et prendre diverses configurations. Une troisième phase dite Liquide Condensé (LC) apparaît à plus haute pression. Dans cette phase, les molécules occupent l'aire la plus petite possible permise par l'encombrement stérique et sont serrées les unes contre les autres. Cependant l'assemblage moléculaire ne présente pas d'ordre à longue distance, d'où le nom de Liquide Condensé donné à cette phase. Une représentation schématique des trois phases (G, LE, LC) d'une monocouche d'acide gras est donnée **Figure I.2**. Il faut noter, que parfois, certaines molécules comprimées très lentement donnent à haute pression une phase dite phase solide bidimensionnel (2D-S) où l'on observe un ordre à grande distance, c'est à dire un état cristallin ou polycristallin du film.

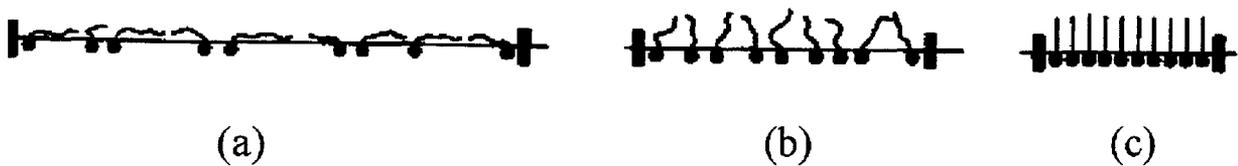


Figure I.2: Représentation schématique d'une monocouche d'acide gras sur une surface d'eau: (a) phase gaz, (b) phase liquide expansé, (c) phase liquide condensé (d'après [1]).

Cette classification en trois phases est en fait simpliste et la forme de l'isotherme dépend énormément de la température^{1,6} et de la molécule utilisée. Il existe notamment une température T_0 (**Figure I.3**), dite température de point triple de la monocouche, à laquelle pour une pression donnée, les trois phases G, LE, LC coexistent. Cette température sépare deux types d'isothermes bien distinctes. Au dessus de T_0 , la couche passe en fait, par ordre de pression croissante, d'une coexistence G+LE à une coexistence LE+LC (croissance de domaines LC dans la phase LE) puis à une phase LC.

En dessous de cette température, la monocouche passe directement de la phase G à une phase LC via une coexistence G+LC. Pour privilégier la formation de la phase LC seule, donc la formation d'une monocouche dense et ordonnée, il faut travailler en dessous de la

température de point triple pour favoriser la transition de premier ordre $G \rightarrow G+LC \rightarrow LC$.⁶ Au-dessus de cette température la monocouche est moins dense et moins compacte à cause de l'existence de domaines LE inclus dans la phase LC. Une réduction de la longueur de la molécule peut aussi être traitée, dans une certaine mesure, comme une augmentation de la température, c'est à dire que plus on diminue le nombre de carbones dans la chaîne hydrocarbonée et plus on favorise la formation de la phase LC+LE.¹ Cela revient à dire que la température de point triple baisse quand on diminue la longueur de la chaîne carbonée.

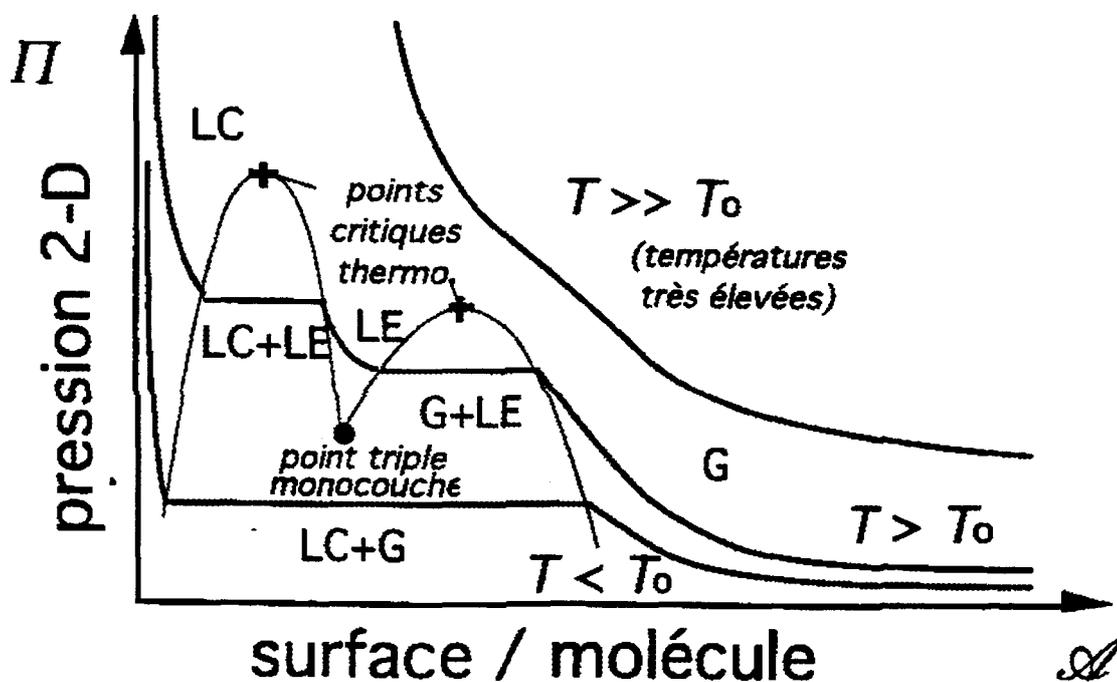


Figure I.3: Isothermes de pression d'une couche de Langmuir pour diverses températures (d'après [6]).

Le transfert (à pression constante) de ce film monomoléculaire sur un support solide est réalisé en faisant passer lentement ce support solide, très propre, à travers l'interface air-eau. Selon le sens de traversée du support et la nature de sa surface (hydrophile ou hydrophobe), le film se dépose soit la tête hydrophile des molécules sur la surface hydrophile lors de l'émersion, soit la chaîne hydrophobe sur la surface hydrophobe lors de l'immersion. La monocouche est alors en contact direct, adsorbée sur la surface solide.

Cette technique permet aussi de fabriquer des multicouches moléculaires en faisant traverser le support plusieurs fois de suite à travers le film sur l'eau. La possibilité de fabriquer ces assemblages sur une grande variété de supports est un atout majeur de la technique.

Cependant cette technique de fabrication de films monomoléculaires présente plusieurs inconvénients. Le premier d'entre eux est que l'interaction entre la couche et le substrat est en général assez faible,⁶ de type Van der Waals, éventuellement de type ionique ou hydrogène dans le cas d'un substrat hydraté. Ce type d'assemblage monocouche-substrat résiste mal aux agressions chimiques (rinçage dans un solvant, attaque acide...) et physiques (évaporation d'un métal sur la monocouche, frottement avec un chiffon...). L'autre défaut majeur est l'existence de défauts structuraux (micro-trous, existence de domaines LE inclus dans la phase LC, défauts introduits lors du transfert...) dans le film,⁷ défauts rédhibitoires pour les applications en micro-électronique même si certains protocoles expérimentaux, où la compression du film se fait pas à pas en ménageant des pauses à certaines pressions de surface, permettent de fabriquer des films de Langmuir contenant un nombre réduit de défauts structuraux.⁸

2. Les films auto-assemblés

Les couches monomoléculaires auto-assemblées (SAM pour "Self-Assembled Monolayer") sont des assemblages moléculaires qui se forment spontanément par immersion d'un substrat approprié dans un solvant organique contenant des molécules de surfactant^{2,4} susceptibles de réagir avec la surface du solide. Il existe plusieurs types de réactions possibles: le greffage de composés organo-silanes, appelé aussi silanisation, sur des surfaces hydroxylées (SiO_2 , Al_2O_3 , verre...),^{2,9} la chimisorption de composés soufrés tel que les thiols et les sulfures sur des surfaces métalliques (or, cuivre, argent, fer...),¹⁰ la chimisorption d'alcools et d'amines sur le platine,¹¹ d'acides carboxyliques sur l'oxyde d'aluminium¹² et l'argent.¹³

D'un point de vue énergétique, la molécule présente trois parties distinctes (**Figure I.4**), la tête réactive, par exemple un trichlorosilane, le corps de la molécule, par exemple une chaîne alkyle $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ et enfin une fonctionnalité terminale, par exemple un groupement méthyle CH_3 .⁴

La première partie de la molécule est constituée d'une tête réactive qui va permettre de fixer la molécule sur le substrat. C'est le processus le plus exothermique de l'assemblage. Le résultat de la forte interaction tête-substrat est que la molécule semble s'attacher fortement sur un site spécifique. Cependant, du fait de l'exothermicité de l'interaction, environ 1 à 2 eV/molécule, les molécules vont chercher à occuper tout les sites disponibles sur la surface du substrat. Cette constatation implique qu'une certaine mobilité des molécules à la surface du substrat est nécessaire, sinon l'assemblage obtenu ne pourrait pas être dense et ordonné. En fait, on pourrait comparer le couple réaction exothermique-mobilité avec le rôle de la pression exercée mécaniquement par la barrière mobile dans la technique de Langmuir.

La deuxième partie de la molécule (le corps) est constituée par la chaîne hydrocarbonée. Lorsque les molécules sont suffisamment proches les unes des autres, suite au mécanisme précédent, les interactions de Van der Waals entre chaînes, environ cinq à dix fois plus faibles que le premier processus, peuvent intervenir. Eventuellement, si le corps de la molécule comporte des groupements polaires, les interactions électrostatiques peuvent jouer un rôle dominant. Ces interactions vont contribuer à la formation d'un assemblage dense et ordonné des molécules dans le film. Il faut cependant garder à l'esprit que le processus de chimisorption et la mobilité de la molécule sont les processus les plus importants, dans la mesure où ils permettent aux molécules de se placer à proximité les unes des autres, donc de ressentir les interactions de Van Der Waals qui sont à très courte portée.

La troisième partie de la molécule est la fonctionnalité terminale (qui réside à la surface du film). Ces groupes de surface sont désordonnés par les effets de la température ambiante. En effet cette terminaison étant à l'interface film-air, elle subit assez peu les effets des interactions de Van der Waals inter-molécules. Le résultat est que la température ambiante suffit à introduire un peu de désordre dans la conformation de la molécule au niveau du groupement terminal. En comparaison avec des cristaux inorganiques comme le silicium, ces systèmes sont désordonnés, cependant d'un point de vue chimique et en comparaison avec des polymères amorphes, on peut considérer que les films monomoléculaires sont des assemblages denses et ordonnés du moins sur une certaine distance de cohérence (environ 70 à 100 nm)^{14.4}.

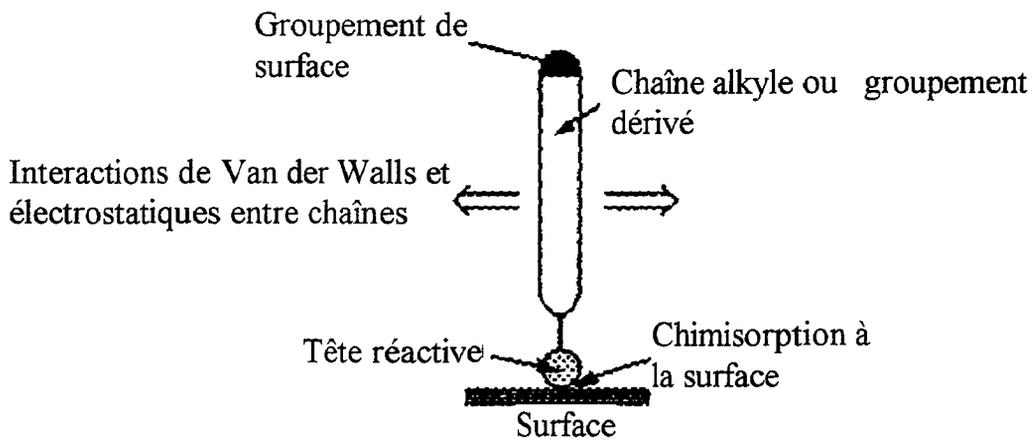


Figure I.4: Structure type des molécules pour la formation des SAM: Vue schématique des forces agissant dans une couche monomoléculaire auto-assemblée (d'après [4]).

La technique d'auto-assemblage permet aussi de réaliser des multicouches moléculaires par l'adsorption de la tête réactive des molécules de la couche N+1 sur les groupements terminaux des molécules de la couche précédente (N).

Après cette brève présentation de l'auto-assemblage et des mécanismes de formation du film auto-assemblé, nous allons décrire trois types de réactions qui sont très étudiées par nombre d'auteurs. Nous commencerons par le greffage sur les métaux utilisé, entre autre, dans la fabrication de dispositifs de type Métal/Isolant/Métal et de détecteurs optiques,⁴ puis nous nous intéresserons au greffage sur semi-conducteur, très intéressant dans le domaine de la micro-électronique, et plus particulièrement au greffage d'organosilanes, technique de base de notre travail.

a) *Monocouches d'acides gras, thiols, sulfures sur les métaux*

La chimisorption de ces divers composés sur les métaux a été abondamment étudiée par nombre d'auteurs, mais le procédé le plus prometteur, étudié par Allara et al.¹⁵ et Whitesides et al.¹⁶ est le greffage de molécules avec un groupement thiol (-SH) comme tête réactive sur des substrats métalliques (or, argent...).

Le groupement thiol -SH, assez peu réactif vis-à-vis de lui-même et monovalent, s'attache sur les sites métalliques, denses et ordonnés, de la surface d'or <111>. Dans le cas d'alkylthiol, la molécule est chimisorbée sur le substrat et forme avec sa normale un angle d'inclinaison compris entre 20° et 35°. On obtient un film dense et ordonné, comme le montrent les mesures d'angles de contact et de spectroscopie infrarouge en incidence rasante^{15,16}. L'assemblage étant réalisé par une liaison chimique à caractère ionique (réaction d'oxydation de l'or⁴ par le groupement -SH), il est plus résistant que les couches de Langmuir-Blodgett. Le solvant dans lequel est dissoute la molécule est souvent l'éthanol, cependant d'autres solvants peuvent être utilisés pour peu qu'ils ne s'incorporent pas dans la monocouche. Ce procédé permet de fabriquer des structures plus complexes, avec des molécules possédant des groupements terminaux riches en électrons π ou des complexes organo-métalliques.^{17,18,19} On a pu ainsi observer un effet rectificateur de courant sur une électrode d'or modifiée avec des molécules terminées par un groupement ferrocène,¹⁷ plongée dans un électrolyte à base de ferricyanure servant de contre-électrode ou étudier le transfert par effet tunnel entre le substrat et un centre redox attaché au bout d'une chaîne alkyle saturée.^{18,20}

b) *Couches auto-assemblées sur semi-conducteur*

Les deux procédés de greffage de molécules organiques sur semi-conducteurs les plus étudiés et utilisés sont la silanisation (voir chapitre I, paragraphe B.2.c) et le greffage de molécules à têtes réactives thiols sur GaAs.²¹ Plus récemment une technique de greffage de molécules à têtes réactives alcènes (-CH=CH₂) sur silicium hydrogéné²² a été mise au point.

Le procédé de greffage de thiols sur GaAs est assez identique à celui utilisé pour les surfaces métalliques. Le thiol réagit avec l'arsenic de la surface du substrat préalablement décapé et débarrassé de son oxyde. Le film monomoléculaire formé est dense, compact et ordonné. La résistance de monocouches d'alkylthiols aux diverses agressions chimique¹⁵ est plus forte que pour les mêmes monocouches sur métal et cela a permis, entre autre, d'utiliser ces films sur GaAs comme passivation mais aussi comme résine électro-sensible^{23,24} permettant d'obtenir, après lithographie électronique et gravure, des motifs de taille inférieure à la dizaine de nanomètres.

La formation de films monomoléculaires sur silicium hydrogéné, quant à elle, est basée sur un mécanisme radicalaire d'hydrosilylation²² en présence de peroxydes ($-C=OO^*$). Le procédé permet de réaliser des couches monomoléculaires denses et compactes, comme le montrent les études de spectroscopie infrarouge et d'ellipsométrie, résistantes à l'eau et au chloroforme bouillants, aux attaques basiques et acides. Elles sont donc aussi stables que les films réalisés par la technique de silanisation que nous allons maintenant exposer en détail.

c) *Silanisation*

La silanisation (greffage sur une surface hydroxylée de composés organo-silanes dissous en faible concentration dans un solvant organique) est, avec le greffage des thiols précédemment cité, l'un des mécanismes de formation de mono -et multi- couches moléculaires le plus étudié, surtout depuis une dizaine d'années. Le procédé, mis au point par Zisman et al.² et amélioré par Sagiv et al.²⁵ peut être analysé en quatre étapes (**Figure I.5**), où l'eau adsorbée à la surface du substrat joue un rôle important.^{26,27}

Les têtes trichlorosilanes ($-SiCl_3$) des molécules, en solution dans une phase hydrocarbonée (généralement des alcanes linéaires ou cycliques), s'approchent de la surface du substrat et sont physisorbée (a) sur la fine couche d'eau adsorbée sur la surface (environ 5 Angströms), puis une hydrolyse (b) du trichlorosilane en trihydroxysilane $-Si(OH)_3$ intervient. La mobilité permise par la présence de la couche d'eau et cette hydrolyse permet la réaction de condensation (c) entre les molécules (formation de liaisons siloxanes Si-O-Si entre les molécules voisines) puis de greffage covalent (d) des molécules sur les sites hydroxyles du

substrat (formation d'une liaison siloxane -Si-O-Si entre le substrat et la molécule). Les détails du protocole expérimental seront donnés au chapitre III.

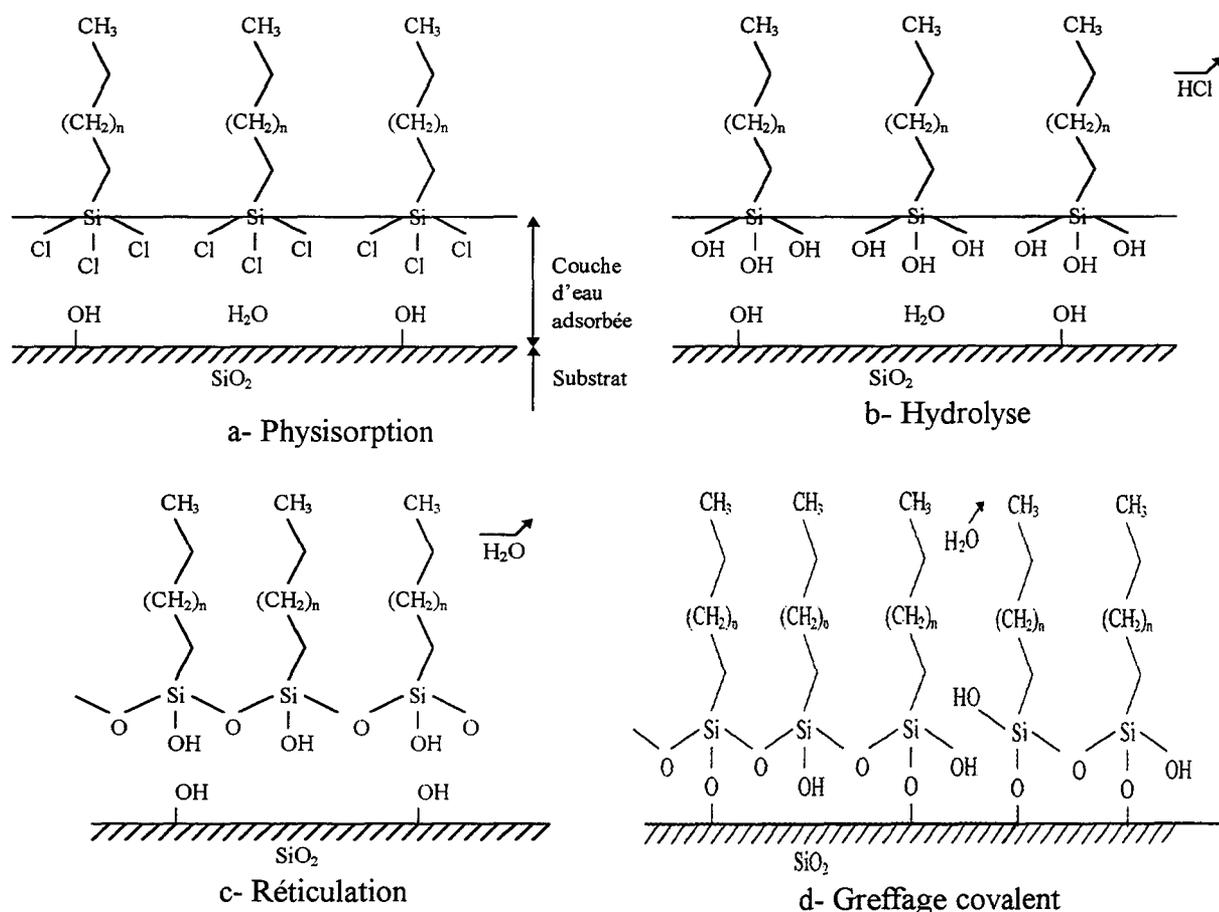


Figure I.5: Description de la réaction de silanisation (d'après [6] et [29], légèrement modifié).

Les études de spectroscopie infrarouge²⁵ en réflexions internes multiples montrent, tout comme la grande inertie chimique de la monocouche, que le film monomoléculaire, dense et compact, est ancré de façon covalente sur la surface. Cet ancrage covalent est confirmé par des mesures en résonance magnétique nucléaire²⁸ sur ²⁹Si (voir détails plus loin), dont le pic se décale en fonction de l'environnement chimique du silicium (Si-OH ou Si-O-Si). Brzoska et al. ont par ailleurs établi^{6,29} l'existence d'une température critique (T_C) de greffage au dessus de laquelle les films formés sont systématiquement désordonnés. Cette température critique varie linéairement avec le nombre de carbone de la chaîne alkyle (**Figure I.6**).

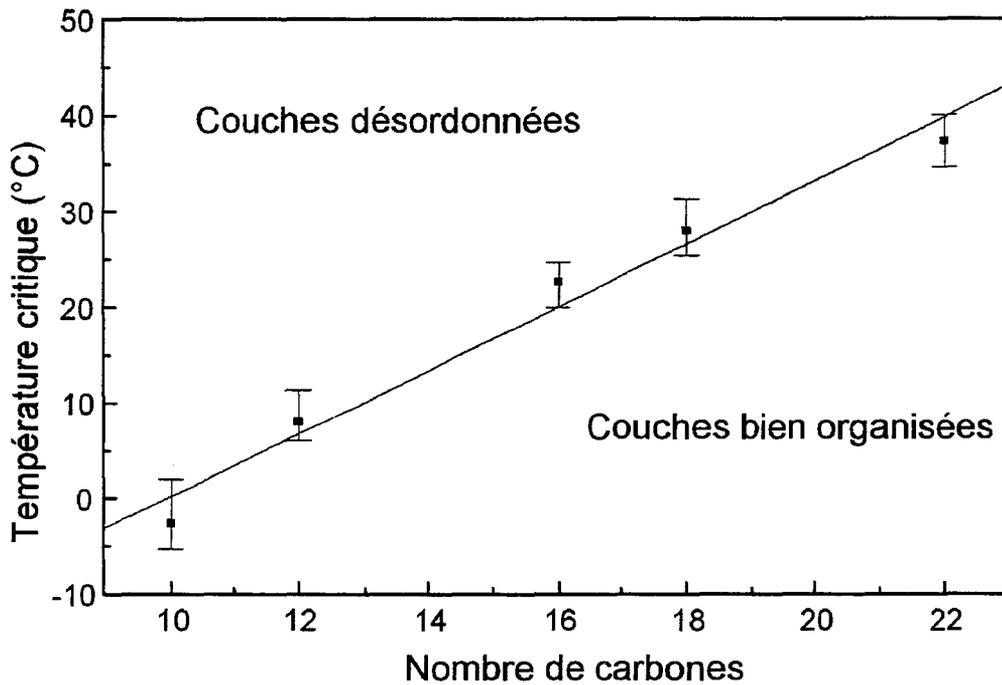


Figure I.6: Température critique en fonction du nombre de carbones de la chaîne alkyle (d'après [6, 29]).

Ces auteurs proposent alors un mécanisme de formation de la monocouche similaire à celui observé dans la fabrication des films de Langmuir. Dans ce modèle, les molécules, une fois hydrolysées, ont une mobilité latérale suffisante pour former des phases condensées de type LC qui se fixent sur le substrat par un ancrage covalent, contrôlant ainsi la structure finale du film greffé. Ils proposent une analogie entre la structure greffée au-dessous de T_C , nommée LC^* , et la phase LC d'un film de Langmuir, de même qu'entre la structure formée au-dessus de T_C , nommée LE^* , et la phase LE d'un film de Langmuir. T_C serait alors l'analogie de la température de point triple T_0 d'un film de Langmuir (cf. chapitre I, paragraphe B.1). Ce modèle implique une transition du premier ordre $G \rightarrow LC^*$ en dessous de T_C lors de la formation du film, la croissance se faisant par îlots de domaines LC^* dans une phase gaz G . Cependant Davidovits et al.³⁰, par des mesures de microscopie de force atomique (AFM) en fonction du temps de silanisation (**Figure I.7**), montrent l'existence d'une phase LE^* , assimilable à la phase LE d'un film de Langmuir en dessous de T_C . La surface couverte par cette phase augmente jusqu'à environ 80% de la surface totale pour des temps d'environ 20 minutes puis laisse peu à peu la place à une phase LC^* , assimilable à la phase LC d'un film de Langmuir couvrant totalement la surface au bout de 90 minutes. Au-dessus de T_C ils observent

systématiquement une phase LE* couvrant complètement la surface, même pour des temps aussi courts que la seconde. Ces observations sont incompatibles avec l'analogie entre T_C et T_0 présentée ci dessus, ainsi qu'avec la comparaison entre le diagramme de phase de formation d'un film de Langmuir et la formation d'une monocouche par auto-assemblage. Elles ne remettent cependant pas en cause l'existence d'une température critique au-dessus de laquelle le greffage donne un film désordonné. Cette différence de comportement entre l'auto-assemblage et la technique LB pourrait être expliquée par le fait que, dans le cas de la technique de silanisation, la formation du film est contrôlée par la cinétique de la réaction de chimisorption, très exothermique, alors que dans le cas d'un film de Langmuir, la formation est contrôlée par les interactions de Van der Waals entre les chaînes, beaucoup moins énergétiques que la réaction de chimisorption.³¹

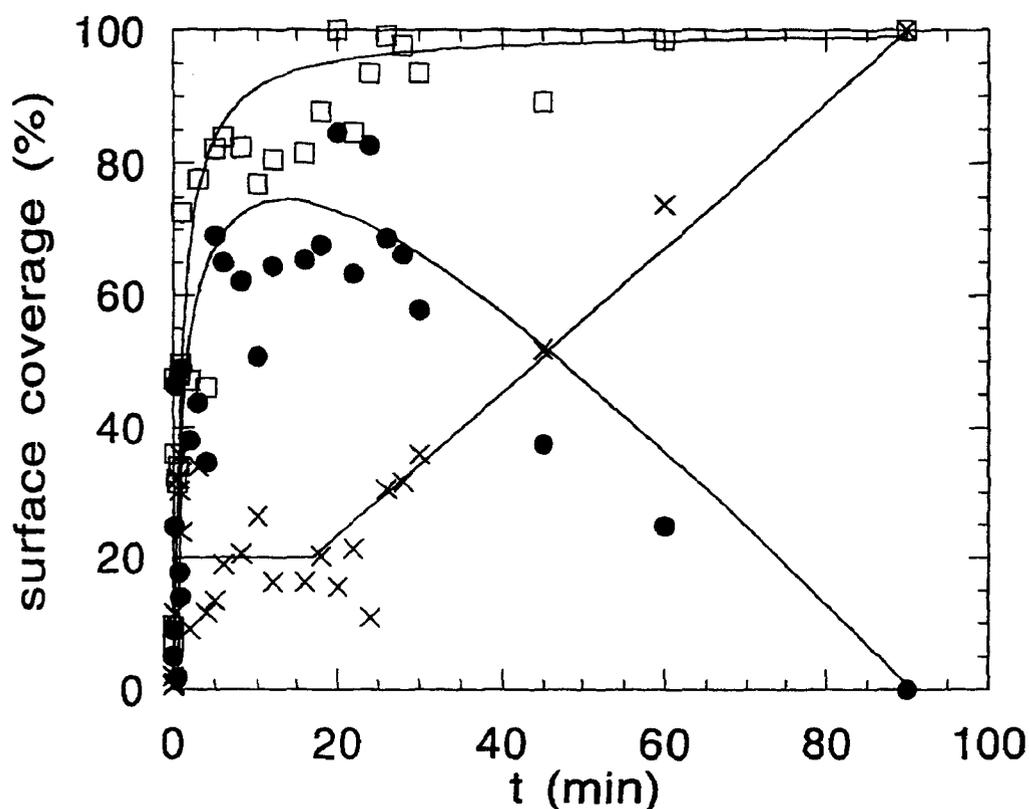


Figure I.7: Evolution du taux de couverture des diverses phases de molécules $C_{18}H_{37}SiCl_3$ observées par microscopie de force atomique en fonction du temps à 12 °C. □=Couverture de la surface, ●=Phase LE*, X=Phase LC* (d'après [30]).

Maoz et al.³² quant à eux, montrent par des mesures de diffraction de rayons X que les molécules sont assemblées selon un réseau hexagonal. Par des calculs d'encombrement stérique de la chaîne et de distance entre silicium d'une liaison siloxane (distance -Si-O-Si-), ils montrent que les molécules ne peuvent pas s'assembler en groupes plus grands que l'hexamère (6 molécules reliées entre elles par des liaisons siloxanes). En effet la distance entre deux silicium d'une liaison siloxane est de l'ordre de 3.3 Å alors que l'encombrement stérique de la molécule impose une distance entre les axes directeurs des molécules d'environ 4.9 Å. Dans de telles conditions, la formation de petits oligomères, de préférence cyclique, est alors favorisée par rapport à un réseau polymère étendu. Ils observent aussi, par spectroscopie infrarouge en transmission à l'angle de Brewster sur des assemblages monocouches et multicouches, l'existence de groupes silanols (-Si-OH) et d'une bande complexe, dont l'intensité et la forme évolue avec le nombre de couches, associée aux liaisons siloxanes. Pour expliquer la stabilité du film et la complexité de cette bande siloxane, qui suggèrent un réseau hautement polymérisé en contradiction avec l'affirmation précédente, ils utilisent un modèle d'équilibre dynamique. Dans ce modèle, décrit par Eaborn,³³ les liaisons siloxanes entre chaînes sont constamment rompues, redistribuées et reformées jusqu'à apparition d'un état thermodynamique stable. Cet équilibre dynamique, associé aux liaisons hydrogènes possibles entre groupes silanols de deux molécules voisines ou d'une molécule et du substrat, crée finalement l'effet d'un réseau polymère très étendu et très résistant (**Figure I.8**).

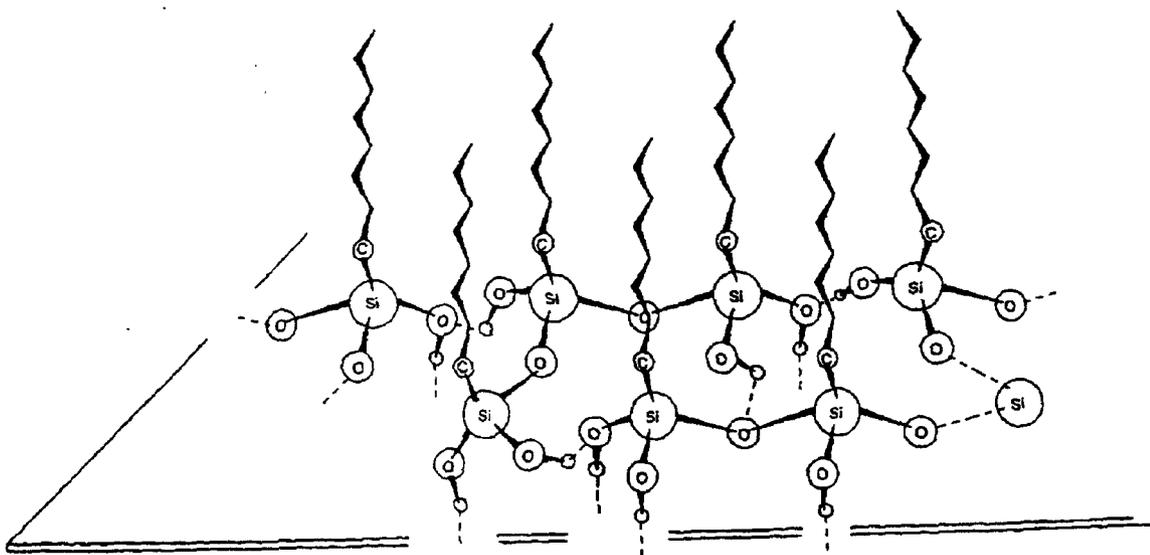


Figure I.8: Vue instantanée du réseau polymère. Les petits cercles vides représentent les atomes d'hydrogènes et les lignes en pointillé entre atomes d'hydrogène et d'oxygène représentent les liaisons hydrogène (d'après [32]).

Wirth et al.²⁸ montrent, à partir du décalage du pic de résonance magnétique nucléaire du ²⁹Si (²⁹Si NMR), que les seuls alkyltrichlorosilanes, CH₃-(CH₂)_n-SiCl₃, capables de former un réseau totalement polymérisé sont les méthyl-trichlorosilanes, CH₃-SiCl₃, ou bien des mélanges de chaînes plus longues avec des méthyl-trichlorosilanes, l'encombrement stérique empêchant la formation d'un réseau totalement polymérisé si des chaînes plus longues que un carbone sont utilisées. Ils estiment, en utilisant des substrats dont le taux d'hydratation est contrôlé, que la quantité minimale d'eau adsorbée nécessaire pour former un bon film (c'est à dire dense) est de 25 μmol/m², soit une épaisseur d'environ une monocouche d'eau. Mc Govern et al.³⁴ quant à eux, montrent l'importance du solvant dans la réalisation d'un film dense et ordonné. En se plaçant dans des conditions rigoureusement anhydres (solvants et atmosphère) et en utilisant des surfaces hydratées avec D₂O, ils montrent que les solvants ayant un bon pouvoir d'extraction de l'eau de la surface vers la phase hydrocarbonée, mais sans trop solubiliser les alkyltrihydroxysilanes, sont ceux qui donnent les films les plus denses et les mieux ordonnés. L'utilisation de surfaces anhydres (séchées sous vide ou bien dans un four à 450 °C) conduit systématiquement à des films désordonnés et peu denses³⁵. Ils proposent un modèle dans lequel les molécules d'alkyltrichlorosilanes sont hydrolysées dans la phase hydrocarbonée (plutôt qu'à la surface du substrat) par l'eau extraite de la surface. Les têtes trihydroxysilanes polymérisent alors sur la surface pour former le film monomoléculaire. Ils en déduisent que les solvants qui conviennent le mieux pour réaliser un film de très bonne qualité sont le benzène et le toluène qui solubilisent la quantité optimale d'eau et permettent la polymérisation du film sur la surface du substrat. Toutefois, ce choix du benzène et du toluène comme solvant idéal n'est pas partagé par tous. Brzoska et al.^{6,29} notent que des monocouches d'alkyltrichlorosilanes denses et ordonnées sont obtenues en utilisant comme solvant des alcanes linéaires (C_nH_{2n+2}) contenant une certaine quantité de tétrachlorure de carbone qui aide à la solubilisation des silanes, indépendamment de leur longueur (nombre de carbones entre 6 et 16) pourvu que le critère de température critique (voir ci-dessus, **Figure I.6**) soit respecté.

En conclusion, tous les auteurs s'accordent sur l'importance de l'eau dans le processus de silanisation et un bon nombre d'entre eux soutiennent l'idée que toutes les molécules du film ne sont pas greffées sur la surface. Il semble aussi évident que la température du bain de silanisation, ainsi que l'humidité contenue dans l'atmosphère et les solvants jouent un rôle important sur la structure moléculaire de la monocouche. Moyennant le respect de certains

critères (surface propre et convenablement hydratée, température critique, solvants anhydres), la couche monomoléculaire formée est dense, ordonnée et très résistante.

Cette grande résistance aux agressions chimiques,³⁶ ainsi que la variété d'organo-silanes disponibles permettent de réaliser des assemblages moléculaires^{37,38,9,32} nombreux et variés soit en modifiant par voie chimique^{32,39,40} les propriétés de la surface du film monomoléculaire, soit en faisant réagir des composés en solution avec la surface du film monomoléculaire. Il est par exemple possible de transformer, en utilisant une solution à base de permanganate de potassium KMnO_4 (solution aqueuse ou bien hydrocarbonée en présence d'une ether-couronne), une terminaison ényle $-\text{CH}=\text{CH}_2$ en acide carboxylique $-\text{COOH}$ ^{32,40} qui peut ensuite servir de base pour le dépôt d'une seconde monocouche.³² Dans l'assemblage ainsi créé, les liaisons entre chaque couche étant de type hydrogène, on peut intercaler entre chacune des couches des molécules polaires.³² Li et al. ,⁴¹ en faisant réagir une porphyrine sur un film moléculaire auto-assemblé contenant un cycle benzénique et une terminaison chlorée, fabriquent des monocouches possédant un effet non linéaire optique important, utile par exemple pour la génération de seconde harmonique. Heise et al. ,³⁹ en partant d'un alkyltrichlorosilane terminé par un groupe bromo-méthyle ($-\text{CH}_2\text{Br}$), transformé après greffage en groupement amine ($-\text{CH}_2\text{-NH}_2$), parviennent à greffer dans une seconde étape des chaînes polypeptidiques sur un substrat solide. Baker et al.⁴² transforment une couche terminée méthyle en couche terminée par des groupements bromés ($-\text{CHBr-CH}_2\text{BR}$ et $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{Br}$) en plaçant celle-ci en ambiance bromée sous irradiation U.V. (ultra-violet) pendant 6 heures, avec un rendement d'environ 2.5 bromes par chaîne. Les changements structuraux, physiques et chimiques que ces modifications induisent sur le film, de même que les propriétés de la monocouche après son greffage peuvent être caractérisés par divers moyens tels que la spectroscopie infrarouge, la diffraction de rayons X, la spectroscopie de photo-électrons X, l'ellipsométrie, les mesures d'énergie de surface, les mesures de conductivité électriques AC et DC, la photoconductivité... Ces divers moyens de mesures, dont la liste n'est pas exhaustive, sont décrits dans le paragraphe suivant.

C. Caractérisation des couches monomoléculaires

1. Caractérisations structurales

Le développement des outils d'analyse des films ultra-minces a connu une évolution extrêmement rapide durant ces quinze dernières années. Ces outils permettent de remonter aux propriétés de surface des films ainsi qu'aux propriétés de "volume". On utilise par exemple la spectroscopie infrarouge, l'ellipsométrie, les mesures d'angle de contact, la diffraction de rayons X pour obtenir des informations sur l'homogénéité et la compacité du film, la spectroscopie de photo-électrons X pour obtenir des informations sur sa composition chimique, ou encore les microscopies en champ proche (AFM, STM...) pour connaître la topographie de la surface de la couche monomoléculaire. Nous nous limiterons dans la suite de ce manuscrit aux seules techniques utilisées lors de ce travail. Nous présenterons rapidement les principes de base que nous illustrerons par quelques résultats sur les couches monomoléculaires tirés de la littérature. Ces résultats nous serviront ensuite de références pour la discussion de nos études.

a) Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est très utilisée pour étudier la compacité des monocouches et pour connaître l'orientation des molécules au sein du film. Les deux modes principalement utilisés sont la spectroscopie en incidence rasante (GA: Grazing Angle) et en réflexions internes multiples (MIR: Multiple Internal Reflection ou ATR: Attenuated Total Reflection). Quelque soit le mode opératoire utilisé, on collecte un spectre de référence (background) sur l'échantillon sans couche moléculaire puis un spectre avec la couche moléculaire (sample). Le rapport de ces deux spectres donne le spectre infrarouge du film moléculaire.

La technique d'incidence rasante permet d'obtenir des informations sur les orientations des dipôles associés aux divers modes de vibration de la molécule, donc sur l'orientation de la molécule au sein du film. Prenons par exemple le cas d'une chaîne alkyle sur un substrat métallique (**Figure I.9**). Si on suppose que la chaîne alkyle est orientée perpendiculairement au

substrat, les dipôles associés aux liaisons méthylène ($-\text{CH}_2-$) sont coplanaires à la surface du métal, tandis que les dipôles du groupe méthyle ($-\text{CH}_3$) ont des composantes perpendiculaires à cette surface. Si le faisceau incident est polarisé p (champ électrique parallèle au plan d'incidence, donc avec un angle proche de 90° par rapport à la surface métallique), il n'excitera pas les dipôles associés aux liaisons méthylènes, donc le spectre ne présentera pas le pic d'absorption caractéristique de ces liaisons.

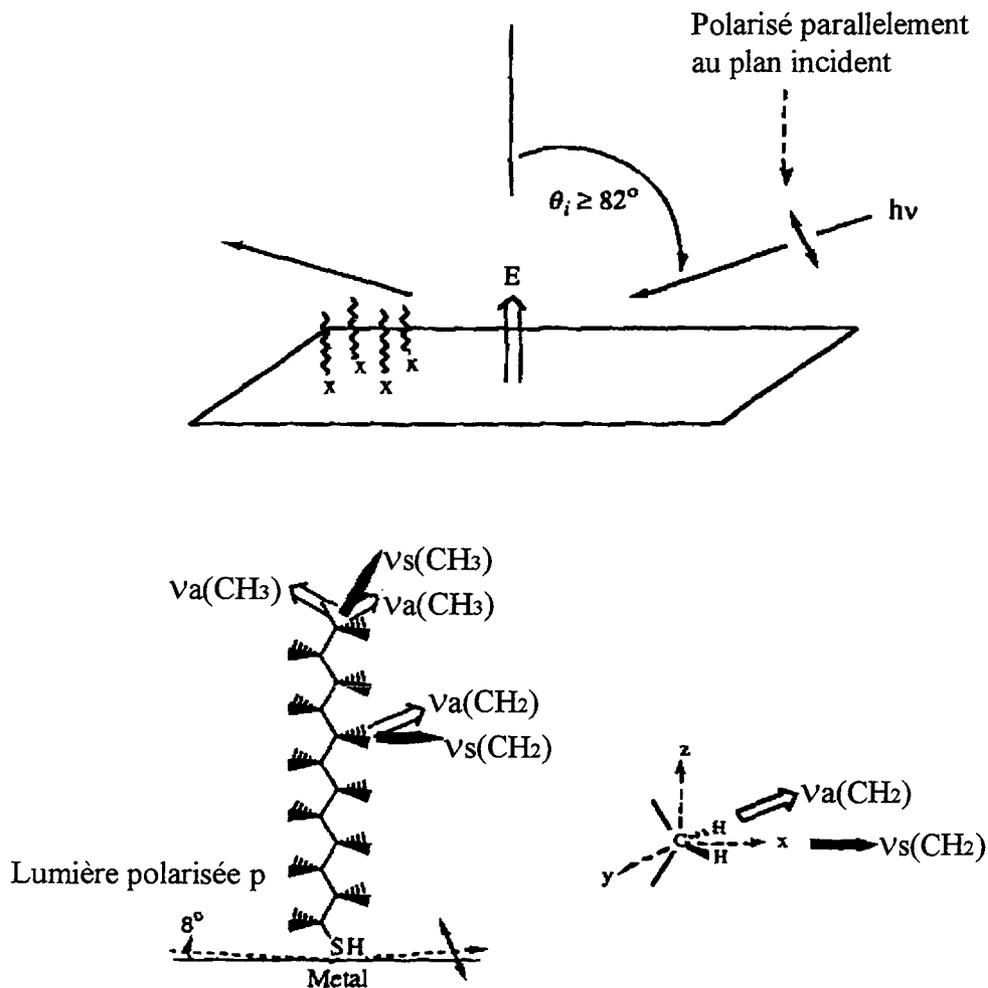


Figure I.9: Représentation schématique d'une molécule d'alkylthiol sur une surface métallique lors d'une expérience en incidence rasante (à gauche) et diagramme du groupe $-\text{CH}_2-$ et de ses transitions dipolaires (d'après [4]).

Au fur et à mesure que la chaîne va s'éloigner de la normale au substrat d'un angle Ψ , les vibrations des liaisons méthylène vont acquérir une composante normale à la surface et le pic d'absorption apparaîtra dans le spectre avec une intensité fonction de l'angle Ψ . On peut

donc, en mesurant l'intensité du mode de vibration et en la comparant à une référence connue (ou bien à un calcul),^{43,44} connaître l'orientation de la molécule donc le degré d'ordre ou de désordre du film. La position des pics associés aux divers modes de vibration donne aussi une information de l'ordre au sein de la couche monomoléculaire (**Tableau I.1, Figure I.10**), par comparaison avec le spectre des molécules en phase liquide ou en phase cristalline.

Position des pics en cm^{-1}						
Mode d'étirement	Phase cristalline	Phase liquide	Dans le film $n=21$	$n=15$	$n=9$	$n=5$
Mode anti-symétrique ν_a	2918	2924	2918	2918	2920	2921
Mode symétrique ν_s	2851	2855	2850	2850	2851	2852

Tableau I.1: Position des pics de vibration du groupe $-\text{CH}_2-$ pour une chaîne alkylthiol sur l'or, n est le nombre de carbones de la chaîne (d'après [10]).

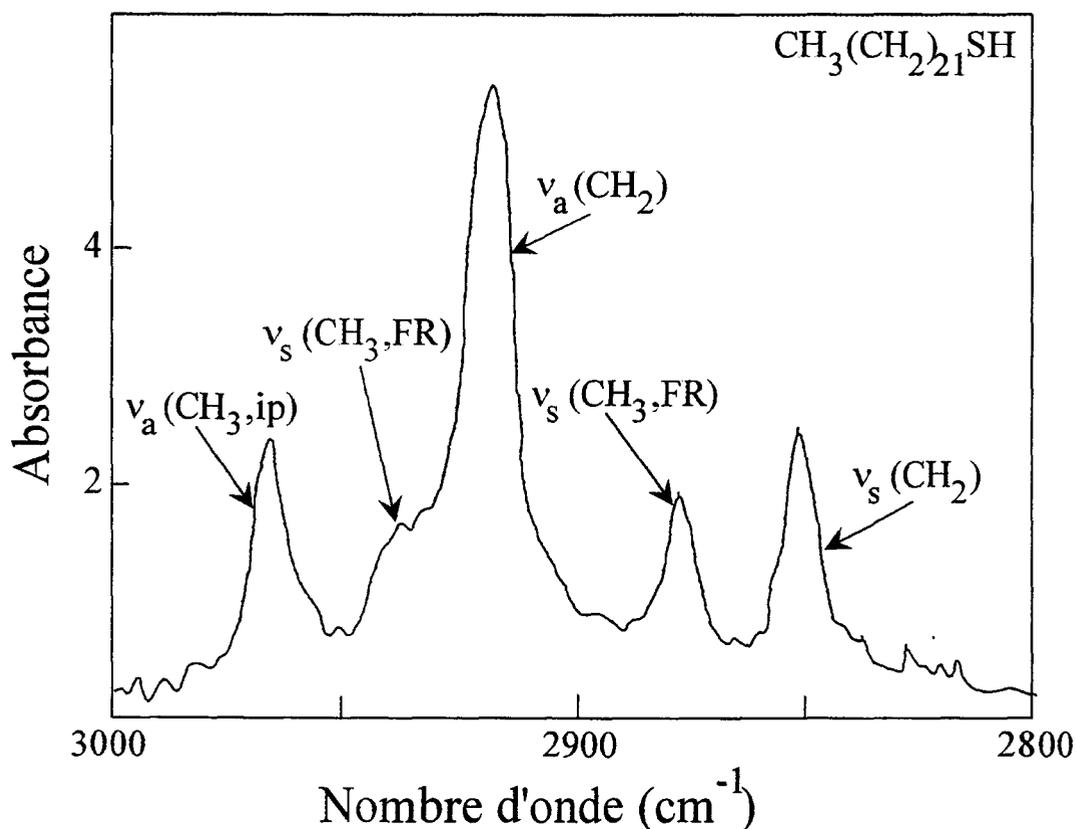


Figure I.10: Spectre infrarouge en mode GA de la chaîne de 21 carbones d'alkylthiol sur l'or (d'après [10]).

Dans la technique de spectroscopie en réflexions internes multiples, le faisceau infrarouge est envoyé dans un cristal parallélépipédique en silicium, germanium... (Figure I.11) où il subit plusieurs réflexions sur les surfaces couvertes par la couche moléculaire. Cette technique, plus sensible que la précédente du fait du nombre d'interactions avec le film plus important, permet aussi par le calcul du rapport dichroïque^{25,45,46} (l'absorbance en polarisation s , champ électrique perpendiculaire au plan d'incidence, divisé par l'absorbance en polarisation p , champ électrique parallèle au plan d'incidence) d'obtenir des informations sur l'orientation des molécules au sein du film.

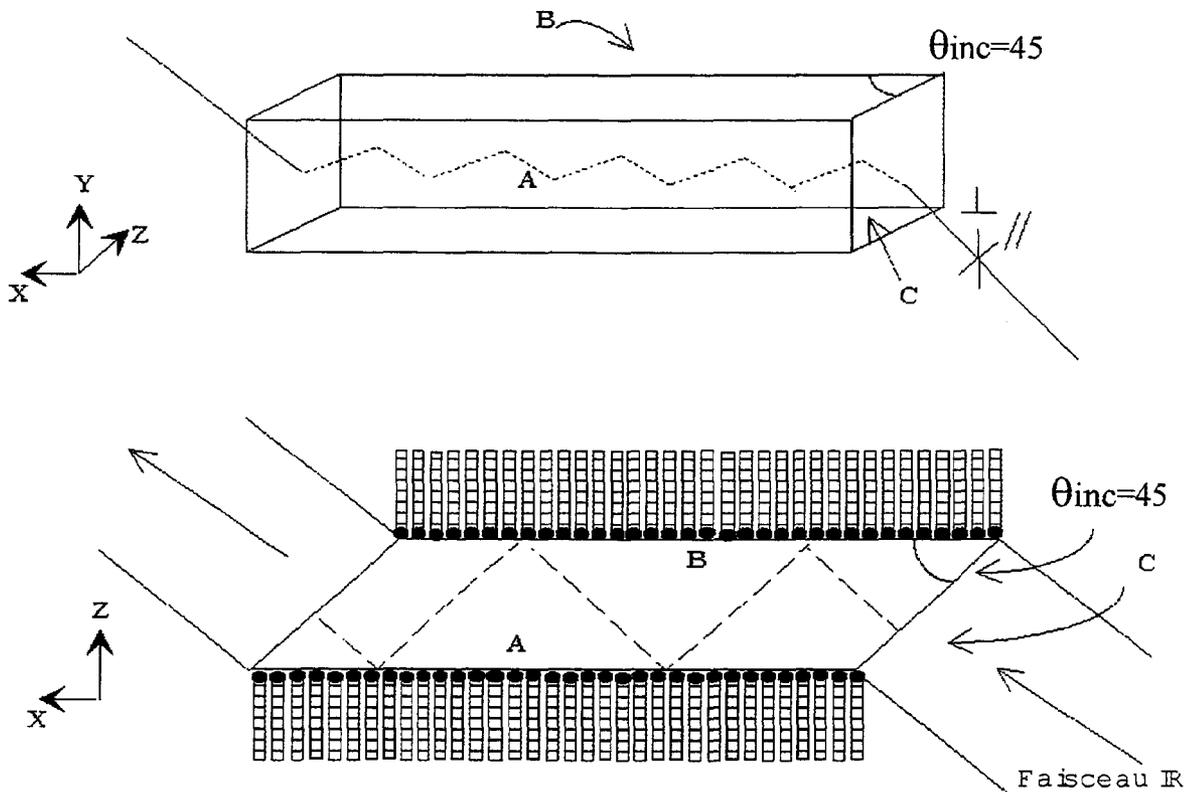


Figure I.11: Description schématique d'une expérience de spectroscopie ATR (d'après [4]).

Le rapport dichroïque vaut, dans une expérience de spectroscopie en mode ATR.⁴

$$D = \frac{ATE}{ATM} = \frac{|E_y|^2}{|E_x|^2 + 2|E_z|^2 \tan^2 \phi} \quad (I.1)$$

avec ATE l'intensité intégrée du pic en polarisation transverse électrique (s), ATM l'intensité intégrée du pic en polarisation transverse magnétique (p), E_x , E_y , E_z , les composantes de l'onde évanescente dans les directions x , y et z et ϕ l'angle directeur de la molécule par rapport au

substrat. Le calcul⁴⁵ des composantes du champ électrique dans le film se fait en utilisant les formules établies par Harrick en tenant compte des indices optiques de la structure, de l'angle d'incidence du faisceau et de l'épaisseur des divers matériaux composant la structure (par exemple dans le cas d'un cristal en silicium il faut tenir compte de la couche d'oxyde natif SiO_2). Cependant les variations du rapport dichroïque en fonction de l'angle directeur de la molécule ne sont pas linéaires (**Figure I.12**) et nécessitent donc beaucoup de prudence pour être interprétées de façon fiable. Pour un film dense et ordonné (analogue à une phase LC) et dont les chaînes alkyles sont orientées perpendiculairement à la surface du cristal ATR, D vaut théoriquement 1.09⁴⁶.

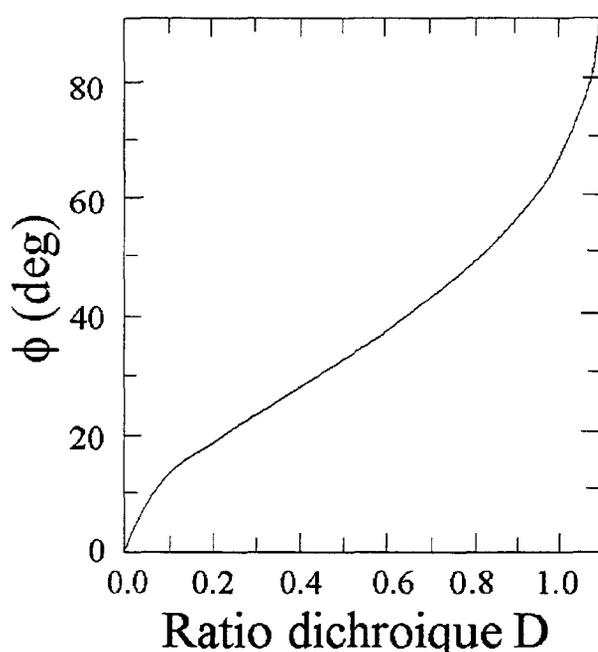


Figure I.12: Calcul de la variation de l'angle directeur d'une chaîne d'alkyle en fonction du rapport dichroïque (d'après [4]).

Si les modes GA et ATR restent les plus utilisés, on peut également mesurer le spectre en transmission (le faisceau IR traverse le substrat et le film perpendiculairement à la surface) mais cela nécessite certaines conditions. Par exemple, dans le cas d'une monocouche auto-assemblée sur un semi-conducteur, il faut qu'il soit peu dopé et d'épaisseur assez faible (< 300 μm) et il est recommandé que les deux faces soient légèrement non parallèles pour diminuer les interférences.⁴⁷ Parikh et al.⁴⁷ ont mesuré le déplacement des pics de vibration des groupes - CH_2 - des molécules d'octadécyltrichlorosilanes (OTS) sur silicium en fonction de la température de silanisation (**Figure I.13**). Ils ont trouvé qu'en-dessous de la température

critique T_C (voir chapitre I, paragraphe B.2.c), les pics des vibrations anti-symétriques et symétriques présentent des valeurs ($\nu_a = 2916.8 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_s = 2848.8 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$) caractéristiques d'une couche compacte et ordonnée (voir **Tableau I.1**). La silanisation au dessus de T_C s'accompagne d'une dérive des pics vers des valeurs correspondant à la phase liquide ($\nu_a = 2928 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_s = 2856 \text{ cm}^{-1}$). Maoz et al.³² ont par ailleurs pu mesurer, en transmission à l'angle de Brewster, lors de la fabrication d'un assemblage multicouche, l'efficacité de la transformation (oxydation avec KMnO_4) des terminaisons ényles $-\text{CH}=\text{CH}_2$ d'une monocouche en terminaisons $-\text{COOH}$ et ils ont identifié les interactions, de type hydrogène, entre chacune des couches moléculaires. Ils parviennent aussi à identifier les pics associés (914 cm^{-1}) aux groupes silanols ($-\text{Si}-\text{OH}$) et aux liaisons siloxanes (1122 et $1030-1080 \text{ cm}^{-1}$, $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) et en déduisent le modèle de la structure du film auto-assemblé sur silicium (chapitre I, paragraphe B.2.c). Cette technique (à l'angle de Brewster) permet une couverture spectrale plus étendue (jusqu'à 600 cm^{-1}) qu'en ATR (jusqu'à 900 cm^{-1}) cette dernière technique étant limitée par l'absorption importante du silicium et de l'oxyde en dessous de 1000 cm^{-1} .

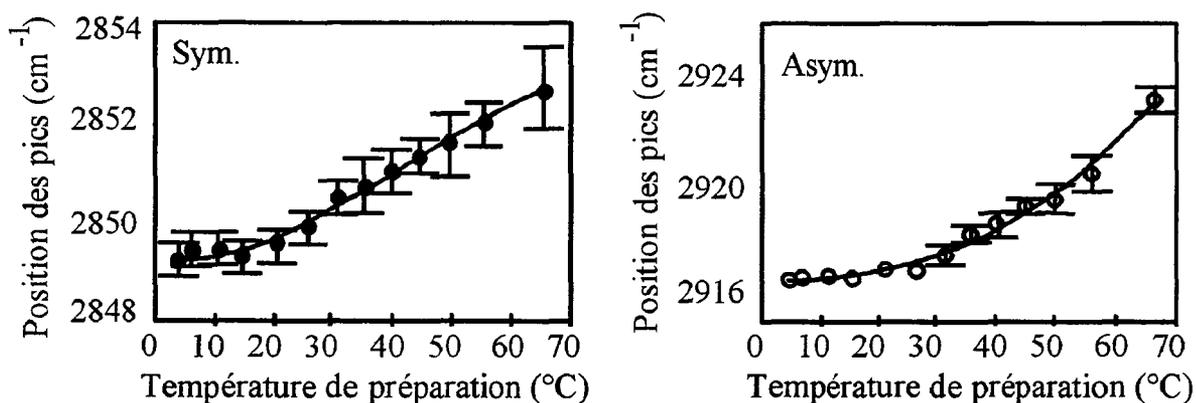


Figure I.13: Evolution de la position des pics de vibration des groupes méthylènes en fonction de la température de silanisation dans une monocouche d'OTS (d'après [47]).

En conclusion, la spectroscopie infrarouge, que ce soit en mode ATR ou en incidence rasante et même en transmission, permet d'obtenir des informations fiables sur l'ordre, la densité et l'orientation des molécules au sein de la monocouche. Ces informations peuvent être confirmées par une mesure d'épaisseur de la monocouche par ellipsométrie.

b) Ellipsométrie

L'estimation de l'épaisseur d'un film monomoléculaire est une méthode simple pour caractériser un film nouvellement fabriqué. Les épaisseurs des films monomoléculaires étant en général très faibles ($<50 \text{ \AA}$), on utilise un ellipsomètre (**Figure I.14**) pour les mesurer. Une lumière monochromatique polarisée avec un angle P est envoyée sur la surface avec un certain angle et elle est réfléchie avec une polarisation elliptique, combinaison d'une polarisation perpendiculaire (s) et d'une polarisation parallèle (p). Un compensateur transforme cette polarisation elliptique en polarisation plane. L'angle A dont doit être tourné le compensateur et l'angle P donnent alors l'indice de réfraction complexe de la surface analysée.³ Quand un film est déposé sur la surface, les changements mesurés dans les angles P et A sont reliés aux indices de réfraction complexes du substrat et du film et à l'épaisseur du film. Pour des épaisseurs de film inférieures à 5 nm il est nécessaire d'estimer l'indice du film - environ 1.50 pour les films organiques de chaînes alkyles- pour obtenir correctement l'épaisseur du film moléculaire.⁴ Une erreur de 0.05 sur cet indice n'entraîne qu'une erreur de 1 Å sur l'épaisseur mesurée.¹⁰

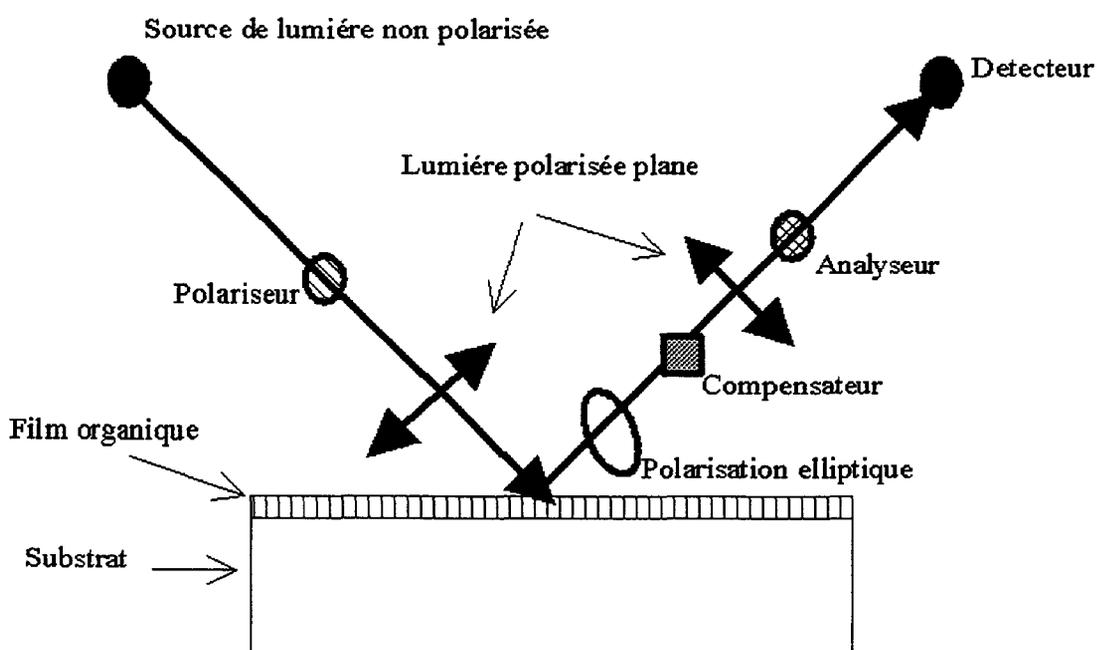


Figure I.14: Description schématique d'un ellipsomètre (d'après [3]).

Pour une surface de silicium silanisée avec des alkylsilanes linéaires, Parikh et al.⁴⁷ ont mesuré les variations d'épaisseur en fonction de la température du bain de silanisation. Ils en ont déduit, connaissant l'encombrement stérique de la molécule, les variations du taux de couverture du substrat par la monocouche (**Figure I.15**). Pour les monocouches fabriquées en dessous de la température critique T_C (voir chapitre I, paragraphe B.2.c), donc denses et ordonnées avec un taux de couverture proche de 100%, les épaisseurs mesurées sont en accord avec la loi (I.2) de variation de l'épaisseur en fonction du nombre -n- de carbones dans la chaîne établie par Wasserman et al.⁴⁰ La pente de 1.26 Å mesurée correspond à la projection sur l'axe de la molécule de la distance C-C (1.54 Å) pour une chaîne en conformation totalement étendue (angle C-C = 110°) et l'ordonnée à l'origine (4.78 Å) correspond à la taille du groupe méthyle et de la tête (-CH₂-Si-O) au niveau du greffage avec le substrat (**Figure I.5**).

$$d(\text{Å})=1.26n+4.78 \quad (\text{I.2})$$

Dans le cas d'une silanisation à une température supérieure à la température critique T_C , l'épaisseur mesurée et le taux de couverture chutent car les molécules sont inclinées sur le substrat et présentent des défauts gauches (la molécule n'est plus en configuration étendue). La monocouche est donc désordonnée, en accord avec les résultats de FTIR (**Figure I.13**).

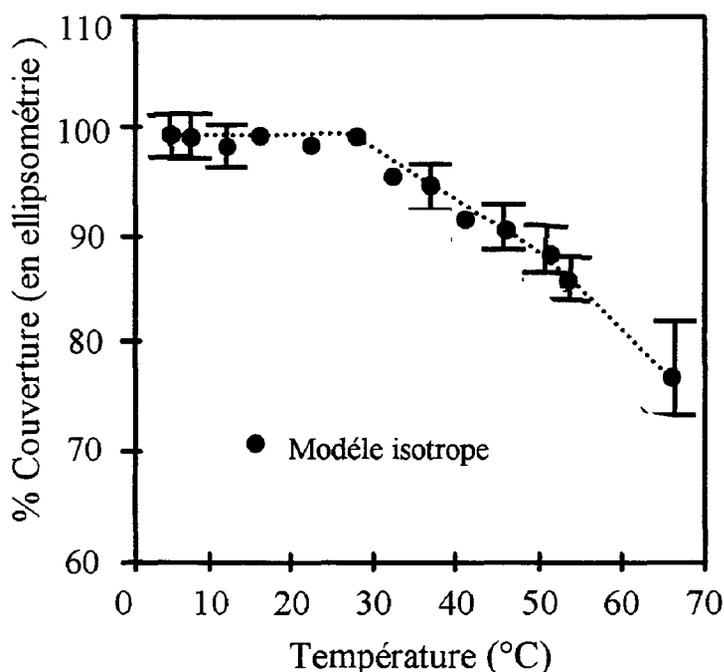


Figure I.15: Evolution du taux de couverture avec la température de silanisation pour une chaîne de 18 carbones, $T_C=28$ °C pour l'OTS (d'après [47]).

Heise et al.³⁹ déterminent par ellipsométrie l'épaisseur d'un film de polypeptides greffés sur une couche auto-assemblée terminée par des amines. Ces valeurs sont accord avec les résultats de réflectivité des rayons X. De la même façon, Li et al.³⁸ suivent l'évolution de la formation d'une multicouche utilisée pour des applications de génération de seconde harmonique.

En conclusion, l'ellipsométrie permet d'estimer la compacité d'une couche moléculaire de façon fiable pour peu que l'on connaisse la taille de la molécule. Dans le cas des alkyltrichlorosilanes sur silicium cette méthode de mesure est par ailleurs en bon accord avec les mesures d'épaisseur faites en réflectivité de rayons X.^{32,40}

c) *Réflectivité des rayons X*

La réflectivité de rayons X est une méthode de mesure qui permet de connaître les épaisseurs de films très minces déposés sur une surface aussi bien solide (par exemple le silicium) que liquide (l'eau). Elle donne aussi, en utilisant un ajustement sur les données expérimentales, les profils de densité électronique au sein du film.

Dans une expérience de réflectivité X (**Figure I.16**), le faisceau de rayons X est envoyé sur une interface séparant deux milieux d'indice de réfraction n_1 et n_2 ($n_1 > n_2$) à un angle d'incidence supérieur à l'angle critique (angle pour lequel il y a réflexion totale). Dans ce cas il existe une onde transmise et l'intensité de l'onde réfléchie diminue quand l'angle d'incidence augmente. La réflectivité, c'est à dire le rapport de l'intensité réfléchie sur l'intensité incidente est donné par les lois de Fresnel de l'optique classique.⁴⁸ En utilisant les lois de Maxwell (continuité à l'interface des composantes tangentielles des champs électrique et magnétique) on obtient alors le coefficient de réflectivité (équation I.3) à l'angle θ_i , $R(\theta_i)$.

$$R_F(\theta) = \left| \frac{n_1 \sin(\theta_i) - n_2 \sin(\theta_t)}{n_1 \sin(\theta_i) + n_2 \sin(\theta_t)} \right|^2 \quad (I.3)$$

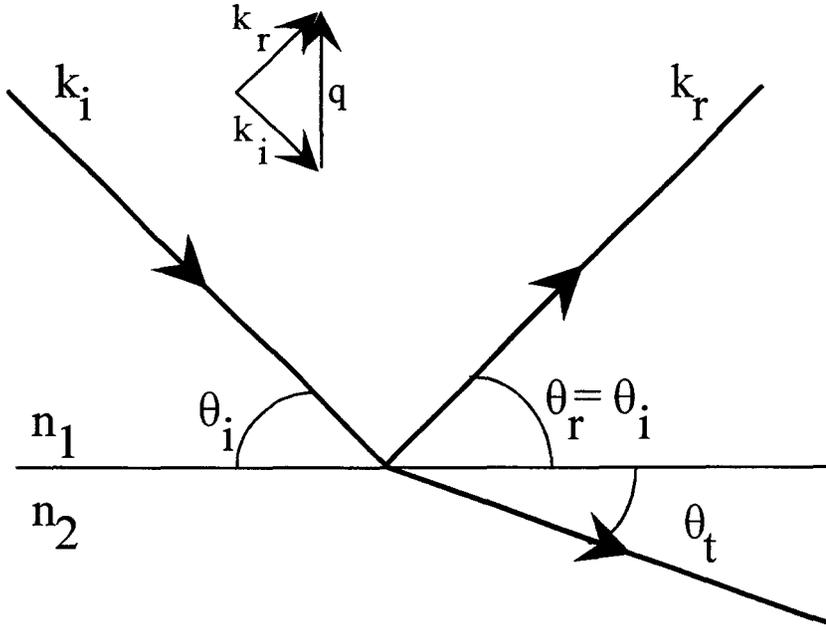


Figure I.16: Géométrie d'une expérience de réflectivité des rayons X (d'après [5]).

L'indice de réfraction pour des rayons X de longueur d'onde λ est donné par $n=1-\delta+i\beta$ avec $\delta=\rho\lambda^2r_0/2\pi$, ρ la densité électronique, r_0 le rayon classique de l'électron et $\beta=\lambda/4\pi\mu$ avec μ la profondeur d'absorption. Aux longueurs d'ondes utilisées en réflectivité de rayons X, δ et β sont toujours très petits devant 1. Dans ce cas, et pour des petits angles d'incidence, l'expression (I.3) s'écrit:

$$R_F(\theta) = \left| \frac{\theta_i - (\theta_i^2 - \theta_c^2 + i\beta)^{\frac{1}{2}}}{\theta_i + (\theta_i^2 - \theta_c^2 + i\beta)^{\frac{1}{2}}} \right|^2 \quad (\text{I.4})$$

avec $\theta_c = \sqrt{2\delta} = \lambda \sqrt{\frac{\rho r_0}{\pi}}$ l'angle critique

Cette expression peut être réécrite (I.5) en terme de facteur de diffusion $q=4\pi/\lambda \sin \theta$

$$R_F(q) = \left| \frac{q - (q^2 - q_c^2 + 2i/\mu)^{\frac{1}{2}}}{q + (q^2 - q_c^2 + 2i/\mu)^{\frac{1}{2}}} \right|^2 \quad (\text{I.5})$$

avec $q_c = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta_c$

Aux petits angles d'incidence, on peut faire un développement limité et l'expression se réduit à (I.6):

$$R_F(q) = \left(\frac{q_c}{2q} \right)^4 \quad (I.6)$$

Dans le cas d'interfaces multiples, la réflectivité peut être exprimée en terme de densité électronique moyenne (I.7)

$$R(q) = R_F(q) |\Phi(q)|^2 \quad (I.7)$$

$$\Phi(q) = \int \frac{1}{\rho_\infty} \left\langle \frac{d\rho}{dz} \right\rangle e^{iqz} dz$$

avec $d\rho/dz$ la dérivée du profil moyen de densité électronique et ρ_∞ la densité du substrat. On remarque donc, et à condition de travailler aux petits angles, que le signal de réflectivité des rayons X est sensible aux variations brutales de densité électronique, donc de composition chimique. Dans le cas d'interfaces multiples bien définies (**Figure I.17**) on verra apparaître des oscillations dans le signal de réflectivité des rayons X en fonction de l'angle (ou de q), dues aux interférences constructives ou destructives entre les ondes réfléchies sur chacune des différentes interfaces.

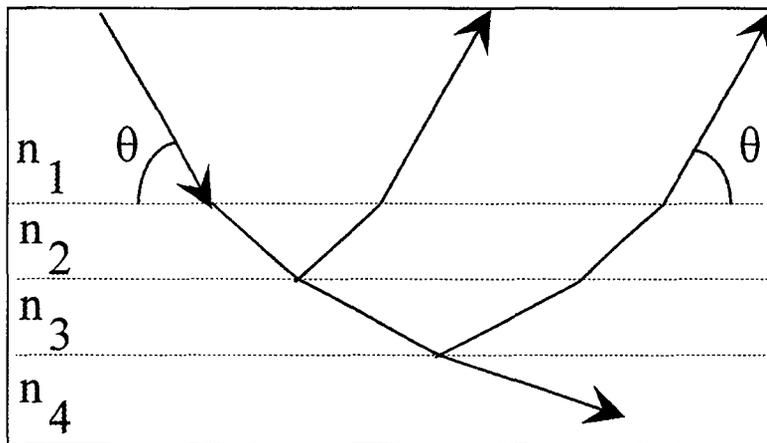


Figure I.17: Réflexion d'une onde sur plusieurs interfaces dans une expérience de réflectivité des rayons X (d'après [5]).

Dans le cas d'interfaces réelles, rugueuses, on modélise le profil de densité électronique moyen par une sigmoïde dont la dérivée est alors une Gaussienne (I.8) de largeur à mi-hauteur σ , résultant à la fois de la largeur intrinsèque de l'interface et aussi de sa rugosité moyenne.

$$\left\langle \frac{d\rho}{dz} \right\rangle = \rho_{\infty} \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{\frac{1}{2}}} e^{-z^2/2\sigma^2} \quad (\text{I.8})$$

Dans le cas d'une surface de silicium de densité électronique ρ_{Si} recouverte par une couche d'alkylsilane d'épaisseur d et de densité électronique ρ_{CH} avec des interfaces silicium/chaînes alkyles et chaînes alkyles/air de largeurs σ_1 et σ_2 , aux petits angles (tels que $q\sigma_{1,2} \ll 1$) la réflectivité peut s'écrire⁴⁸

$$\frac{R(q)}{R_F(q)} \approx \left[\frac{\rho_{Si} - \rho_{CH}}{\rho_{Si}} \right]^2 + \left[\frac{\rho_{CH}}{\rho_{Si}} \right]^2 + 2 \left[\frac{\rho_{Si} - \rho_{CH}}{\rho_{Si}} \right] \left[\frac{\rho_{CH}}{\rho_{Si}} \right] \cos(qd) \quad (\text{I.9})$$

sachant que $(\rho_{Si} - \rho_{CH})/\rho_{Si} \approx \rho_{CH}/\rho_{Si} \approx 0.5$ alors un minimum se produit dans le signal de réflectivité à $q_{min}/d \approx \pi$ ce qui permet d'obtenir une valeur approximative de l'épaisseur de la monocouche.

Tidswell et al.⁴⁸, en utilisant une source de rayons X du synchrotron de Brookhaven et en utilisant une équation pour le minimum du signal de réflectivité qui tient compte des effets de réfractions ($d(q_{min}^2 - q_c^2)^{1/2} = \pi$) trouve pour des chaînes hydrocarbonées de dix, douze et dix-huit carbones une longueur de chaîne égale à 1.4% près à la longueur théorique, groupe siloxane exclu ($d = 1.265n + 1.5 \text{ \AA}$). En utilisant un modèle à N couches (**Figure I.18**), ils parviennent à remonter à l'épaisseur de la chaîne hydrocarbonée, de la tête greffante, du groupement terminal ainsi qu'à la largeur des diverses interfaces entre chaque couches et à la densité électronique de ces couches. Le **Tableau I.2** résume ces différentes valeurs. Ils obtiennent aussi pour une couche terminée par un groupement ényle une longueur de la double liaison carbone carbone de 1.256 Å en très bon accord avec la valeur théorique (1.265 Å). D'après la valeur de δ obtenue avec les ajustements et connaissant le nombre d'électrons par molécule, ils remontent à une aire par molécule au sein de la couche monomoléculaire de $22.5 \pm 2.5 \text{ \AA}^2$ comparable à celle obtenue pour des films de LB d'alcools à longue chaînes.

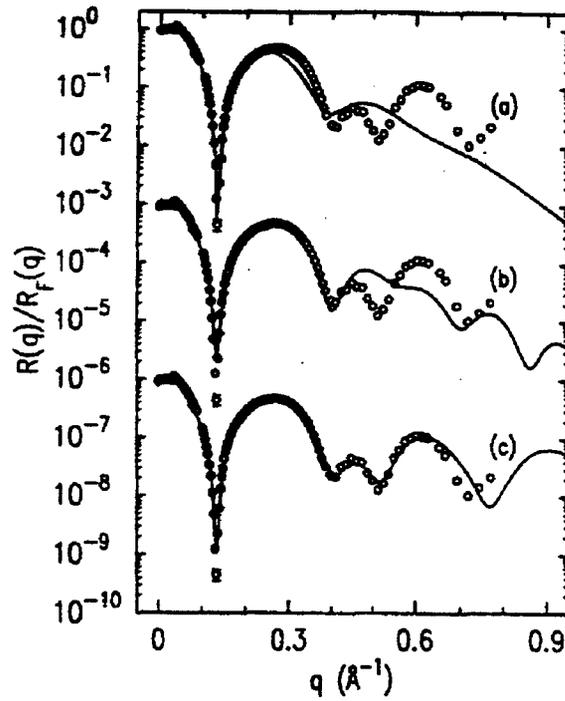


Figure I.18: Signal de réflectivité des rayons X et ajustement réalisé avec un modèle à N couches ($a=1$, $b=2$, $c=3$) sur une monocouche d'OTS (d'après[48]).

Couche		N=1	N=2	N=3
Epaisseur de la couche				
SiO ₂	$d_1(\text{Å})$		17.4	16.8±0.9
Interface	$d_2(\text{Å})$			0.7±0.6
-(CH ₂)-	$d_3(\text{Å})$	23.7	23.0	23.5±0.3
Densité électronique de la couche				
SiO	ρ_1/ρ_{Si}		0.968	0.96±0.01
Interface	ρ_2/ρ_{Si}			1.25 ^{+2.0} _{-0.1}
-(CH ₂)-	ρ_3/ρ_{Si}	0.45	0.42	0.43 ^{+0.05} _{-0.02}
Largeur de l'interface				
Si/SiO ₂	$\sigma_{01}(\text{Å})$		1.0	1.0<2.0
SiO ₂ /Interface	$\sigma_{12}(\text{Å})$			1.0<3.0
Interface/(CH ₂)	$\sigma_{23}(\text{Å})$	4.9	4.2	3.2±0.5
(CH ₂)/Air	$\sigma_{34}(\text{Å})$	2.6	2.3	2.4±0.3

Tableau I.2: Paramètres obtenus par Tidswell et al. en utilisant un modèle à N couches sur le signal de réflectivité des rayons X d'une couche d'OTS sur silicium (d'après [48]).

Pomerantz et al.³⁷ trouvent en utilisant une source de rayons X à anode tournante, une épaisseur d calculée avec l'équation (I.9) de 23 Å pour un film d'OTS sur silicium, soit 13% de moins que l'épaisseur théorique (26 Å) et 28 Å pour un film de vingt quatre carbones de long terminé par un groupe méthyl-ester (-COOCH₃), soit 20% moins long que l'épaisseur théorique de 35 Å. Ils attribuent ces faibles valeurs à une légère inclinaison des molécules au sein de la couche monomoléculaire et pour le film terminé par le groupe méthyl-ester à un taux de couverture plus faible. En utilisant un modèle à N couches sur un assemblage tricouche, ils calculent l'épaisseur de la chaîne hydrocarbonée, de l'interface oxyde/chaîne alkyle et du groupement terminal. Ils expliquent aussi que l'assemblage présente des trous dans la dernière couche. Cependant, Tidswell et al.⁴⁸ expliquent qu'en utilisant une source de rayons X à anode tournante, la seule information à laquelle on peut accorder confiance est l'épaisseur totale du film du fait de la brillance limitée du faisceau, qui ne permet pas de travailler à des angles supérieurs à trois degrés. Ils estiment aussi, pour la même raison, que la largeur d'interface trouvée par Pomerantz et al.³⁷ pour le film d'OTS (0.25 Å) sur SiO₂ est trop faible et ne reflète pas la réalité.

Maoz et al.³² quant à eux, sur une ligne du synchrotron HASYLAB en Allemagne, trouvent, pour des chaînes de 19 carbones de long terminées par un groupe ényle, une épaisseur totale de 25.1 Å. Ils trouvent alors, après calcul, que l'épaisseur du groupe terminal, 3.59 Å, est un peu trop élevée pour un groupe ényle (maximum 2 Å). Ils expliquent que la double liaison éthylénique peut subir une oxydation sous l'influence des rayons X, comme le suggèrent d'ailleurs les mesures d'angles de contact effectuées après les mesures de diffraction de rayons X. Ils parviennent à obtenir, en utilisant un modèle à N couches sur les courbes de réflectivité d'un assemblage multicouche, l'épaisseur des chaînes hydrocarbonées (21.51 Å) et l'épaisseur des groupes polaires (6.14 Å au total) à l'interface entre deux couches (-COOH et -OSiOH).

d) Angle de contact et énergie de surface

La compacité d'une monocouche peut être estimée à partir de ses propriétés de mouillage. En effet, la forme d'une goutte (liée à l'énergie libre du liquide) est affectée par l'énergie libre de la surface sur laquelle elle est posée. Le travail d'adhésion $-W$

entre un solide et un liquide (travail créé sur un système quand on augmente l'aire $-A-$ de la goutte de dA à tension de surface γ constante) est défini par:⁴⁹

$$W_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (I.10)$$

avec SL, SV, LV faisant référence aux interfaces Solide-Liquide, Solide-Vapeur, Liquide-Vapeur respectivement. Il y a plus de 150 ans, Thomas Young⁴⁹ proposa de traiter l'angle de contact d'une goutte à l'équilibre sur une surface (**Figure I.19**) comme étant la résultante de ces trois tensions de surface. L'équation (I.11), très simple, qu'il en déduisit est la base de la plupart des méthodes de calcul d'énergie de surface.

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta \quad (I.11)$$

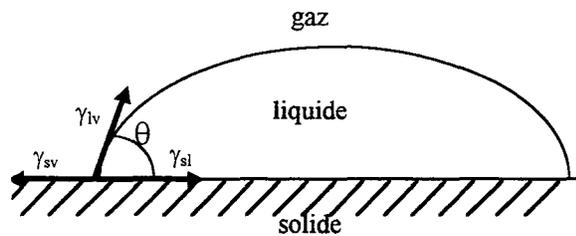


Figure I.19: Angle de contact d'une goutte à l'équilibre sur une surface (d'après [49]).

En réalité γ_{SV} (γ_{LV}) n'est pas égale à la tension interfaciale γ_S (γ_L) du solide (liquide), elle est modifiée par la pression d'étalement à l'équilibre, π_0 . Cependant, pour des angles de contacts grands devant l'unité, cette pression d'étalement est négligeable et l'équation de Young Dupré peut s'écrire:

$$\gamma_S - \gamma_{SL} = \gamma_L \cos \theta \quad (I.12)$$

Pour connaître la tension interfaciale du solide, γ_S , il faut donc évaluer le terme γ_{SL} , fonction du travail d'adhésion et des tensions interfaciales du liquide γ_L et du solide γ_S soit:

$$\gamma_{SL} = -W + \gamma_L + \gamma_S \quad (I.13)$$

Il existe plusieurs méthodes de calcul dont celle de Zisman⁵⁰, empirique, et celle d'Owens-Wendt⁵¹ que nous avons principalement utilisées au cours de ce travail.

Dans la méthode de Zisman, on utilise une série de liquides de même structure chimique, apolaire, d'énergie surfacique γ_L connue (typiquement des alcanes de longueur

variable), dont on mesure l'angle de contact θ . L'interpolation des points $\cos \theta = f(\gamma_L)$ par une droite à $\cos\theta=1$ donne la valeur d'une énergie de surface critique γ_C de la surface (tension Solide-Liquide pour un liquide fictif mouillant totalement le solide, **Figure I.20**). Cette méthode n'est valable que pour des surfaces dont la tension critique est faible, typiquement inférieure à $25 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, car il est difficile de trouver des liquides apolaires dont l'énergie libre est supérieure à $30 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. De plus la valeur mesurée n'est alors que la partie dispersive, uniquement liée aux interactions de Van der Waals, de la tension de surface du solide, l'autre partie dite partie polaire ne peut être mesurée que si le liquide utilisé peut avoir des interactions polaires, hydrogène... avec la surface. La méthode d'Owens-Wendt permet de mesurer cette valeur polaire et permet aussi de caractériser des surfaces d'énergie de surface dispersive plus grande que dans le cas de la méthode de Zisman, car il existe un nombre important de liquides polaires dont la partie dispersive de l'énergie libre est grande, à commencer par l'eau.

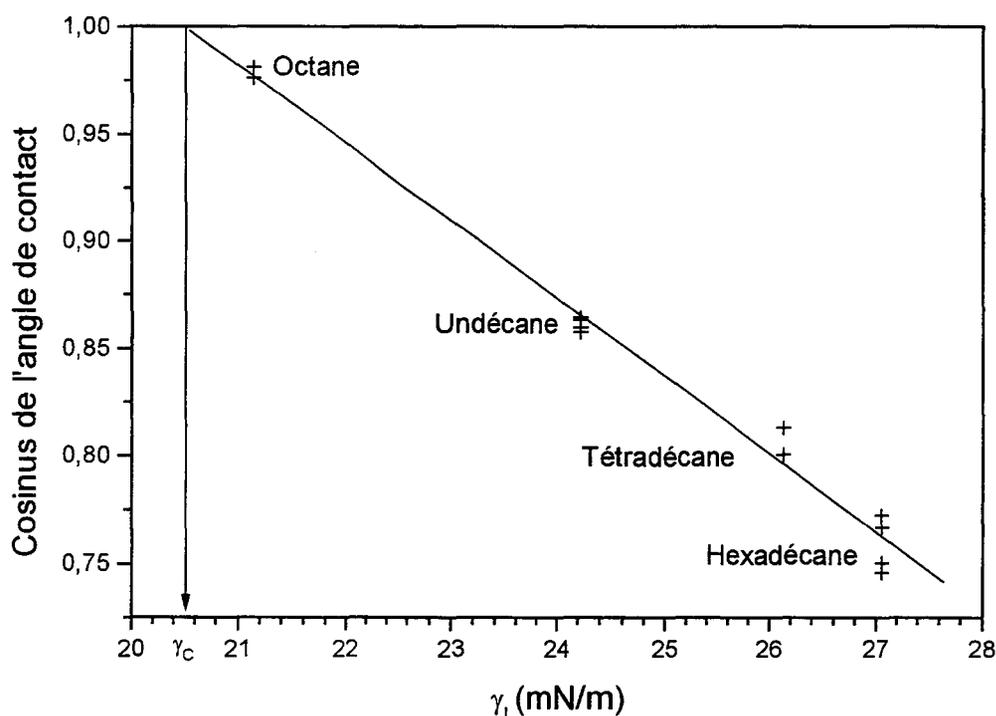


Figure I.20: Détermination de l'énergie critique (γ_C) d'une surface par la méthode de Zisman. Exemple pour une de nos monocouches d'octadécyltrichlorosilane sur silicium réalisée à $T < T_C$.

Dans la méthode d'Owens-Wendt, la tension de surface des liquides est décomposée en deux parties, dispersive γ^d et polaire γ^p , la partie polaire regroupant en fait toutes les

interactions autre que l'interaction de Van der Waals. Le travail d'adhésion W est alors estimé égal à:⁵¹

$$\begin{aligned}\gamma_L &= \gamma_L^d + \gamma_L^p \\ W &= -2\sqrt{\gamma_L^d \gamma_s^d} - 2\sqrt{\gamma_L^p \gamma_s^p}\end{aligned}\quad (\text{I.14})$$

En combinant cette équation avec l'équation de Young (I.12) et l'équation (I.13) on obtient l'équation d'Owens-Wendt (I.15):

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_L^d \gamma_s^d} + 2\sqrt{\gamma_L^p \gamma_s^p} \quad (\text{I.15})$$

Le tracé de la droite $\frac{\gamma_L (1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\gamma_L^d}} = f\left(\sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}}\right)$ permet d'obtenir la tension de surface

du solide et sa décomposition en partie polaire et dispersive (**Figure I.21**).

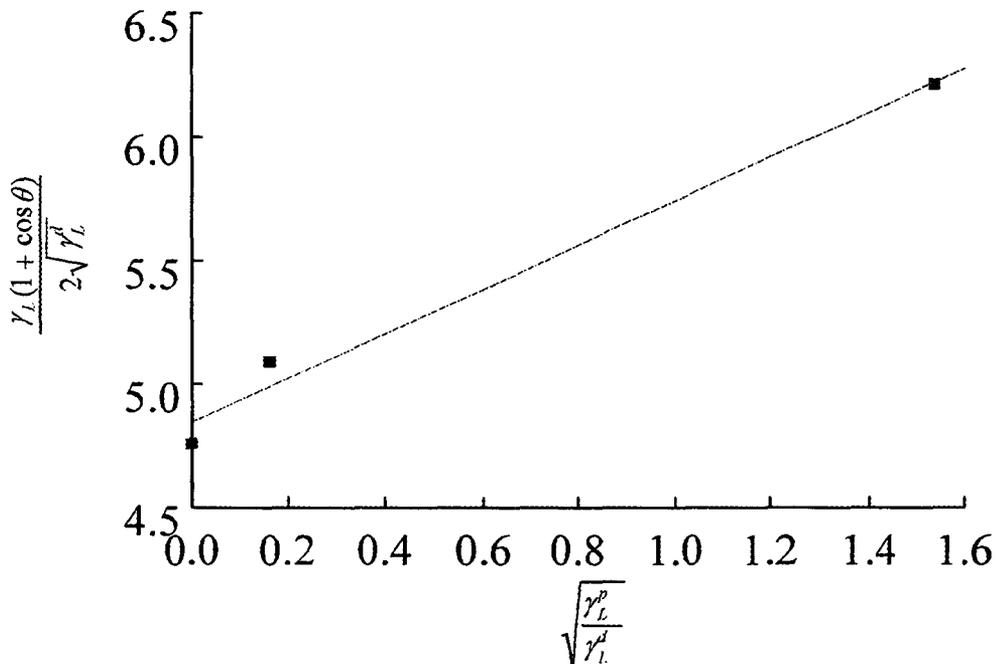


Figure I.21: Méthode d'Owens-Wendt pour une de nos monocouches d'OTS sur silicium. On utilise trois liquides: l'hexadecane ($\gamma_L=27 \text{ mN.m}^{-1}$), le diodométhane ($\gamma_L=49.8 \text{ mN.m}^{-1}$, $\gamma_L^d=48.5 \text{ mN.m}^{-1}$), et l'eau ($\gamma_L=72.8 \text{ mN.m}^{-1}$, $\gamma_L^d=21.8 \text{ mN.m}^{-1}$). L'intersection avec l'axe des ordonnées donne $\gamma_s^d=23.2 \text{ mN.m}^{-1}$, la pente donne $\gamma_s^p=0.7 \text{ mN.m}^{-1}$.

Pour une couche d'OTS dense et ordonnée, réalisée en dessous de la température critique T_c , la méthode de Zisman donne une valeur⁵² d'énergie de surface critique $\gamma_c=20$

mN.m⁻¹. Les angles de contacts avec l'eau (liquide polaire) et l'hexadécane (liquide apolaire) sont de $\theta(\text{H}_2\text{O})=112\pm 2^\circ$ et $\theta(\text{HD})=47\pm 2^\circ$.⁴ Une monocouche d'OTS désordonnée réalisée à température supérieure à la température critique, donnera une valeur d'énergie de surface critique plus élevée et les angles de contacts avec l'eau et l'hexadécane diminueront^{6,29} car des groupes -CH₂-, d'énergie de surface plus élevée⁴⁹ (jusqu'à 24 mN/m) que la terminaison -CH₃, sont exposés à la surface. Le **Tableau I.3** donne les énergies de surface critique de monocouches avec différentes terminaisons et le **Tableau I.4** donne quelques valeurs d'angle de contact pour des couches de dérivés thiols sur l'or. Les résultats trouvés dans la littérature sont souvent des angles de contacts à l'avancée (θ_a , angle mesuré après avoir fait s'accroître légèrement le volume de la goutte) ou à reculé (θ_r , angle mesuré après avoir fait décroître légèrement le volume de la goutte). La différence obtenue entre ces deux angles (hystérésis) est liée à l'homogénéité de la surface.

Terminaison de surface	$\gamma_c(\text{mN.m}^{-1})$
-CF ₃	6
-CF ₂ H	15
-CF ₃ et -CF ₂ -	17
-CF ₂	18
-CH ₂ -CF ₃	20
-CH ₃ (cristal)	22
-CH ₃ (monocouche d'OTS)	20
-CH ₃ (monocouche de C ₂₂ H ₄₅ -SH sur l'or)	19
-CH ₂ -	31
-CH ₂ - et =CH=	33
=CH= (bord de cycle aromatique)	35
-CClH-CH ₂ -	39
-CCl ₂ -CH ₂ -	40
=CCl ₂	43

Tableau I.3: Energies de surface critique pour diverses terminaison (d'après [52] et [50]).

Les propriétés de mouillage d'une couche monomoléculaire sont liées à la terminaison de la molécule. Par exemple dans le cas d'une surface mixte (composée de deux terminaisons différentes) on peut obtenir la proportion de chacune des terminaisons dans la monocouche en

utilisant l'hypothèse de Cassie⁵³ (l'énergie libre de surface d'une surface mixte est une combinaison linéaire des énergies de surface des divers groupes fonctionnels).

R-SH	$\theta(\text{H}_2\text{O})$	$\theta(\text{HD})$
HS-(CH ₂) ₂ (CF ₂) ₅ CF ₃	118	71
HS-(CH ₂) ₂₁ -CH ₃	112	47
HS-(CH ₂) ₁₇ -CH=CH ₂	107	39
HS-(CH ₂) ₁₁ -Br	83	0
HS-(CH ₂) ₁₁ -Cl	83	0
HS-(CH ₂) ₁₁ -OCH ₃	74	35
HS-(CH ₂) ₁₀ -CO ₂ CH ₃	67	28
HS-(CH ₂) ₈ -CN	64	0
HS-(CH ₂) ₁₁ -OH	0	0
HS-(CH ₂) ₁₆ O(C=O)C ₆ H ₅	68	<10
HS-(CH ₂) ₁₅ -CO ₂ H	0	0

Tableau I.4: Angles de contact avec l'eau $\theta(\text{H}_2\text{O})$ et l'hexadécane $\theta(\text{HD})$ de couches monomoléculaires de dérivés thiols sur l'or (tous les angles $\pm 2^\circ$, d'après [4] et [54]).

La dernière technique d'analyse structurale présentée, la spectroscopie de photo-électrons X (XPS) permet de connaître la composition chimique des films moléculaires analysés.

e) Spectroscopie de photo-électrons X

Dans une expérience de spectroscopie de photo-électrons X (XPS), un échantillon est exposé à un faisceau de rayons X. Sous l'effet de cette irradiation, l'échantillon émet des électrons en provenance d'un niveau de valence d'un atome donné. L'énergie de cet électron est caractéristique de l'atome émetteur et de son environnement chimique. Une analyse en énergie des électrons émis permet d'obtenir des informations sur la composition chimique de l'échantillon. Wasserman et al.⁴⁰ ont ainsi pu mettre en évidence (**Figure I.22**) que lors de la formation d'une monocouche d'alkyltrichlorosilanes, l'hydrolyse des têtes

trichlorosilanes était totale (pas de chlore détecté dans la monocouche) et ils ont pu quantifier l'efficacité de diverses modifications chimiques d'une surface terminée par des groupes ényles, par exemple une bromation ($-\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow -\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{Br}$).

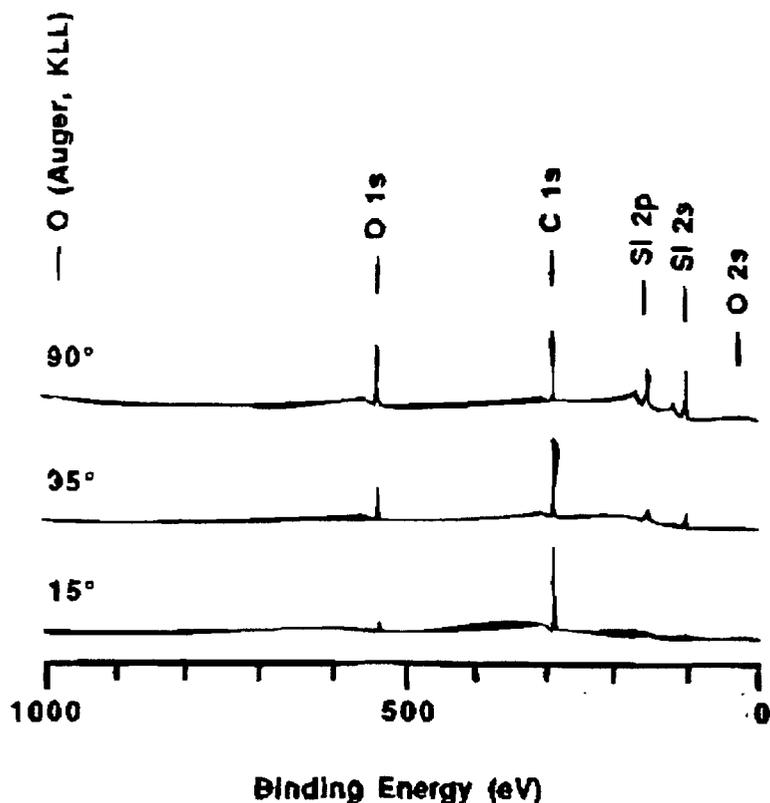


Figure I.22: Spectres XPS en fonction de l'angle d'analyse par rapport à la surface d'une monocouche d'OTS réalisée à l'ambiante ($T < T_C$) sur silicium (d'après [40]).

Linford et al.²² ont montré que des couches monomoléculaires greffées sur du silicium hydrogéné empêchaient l'oxydation (**Figure I.23**) de celui-ci même dans des ambiances très agressives (7 heures dans l'eau bouillante par exemple).

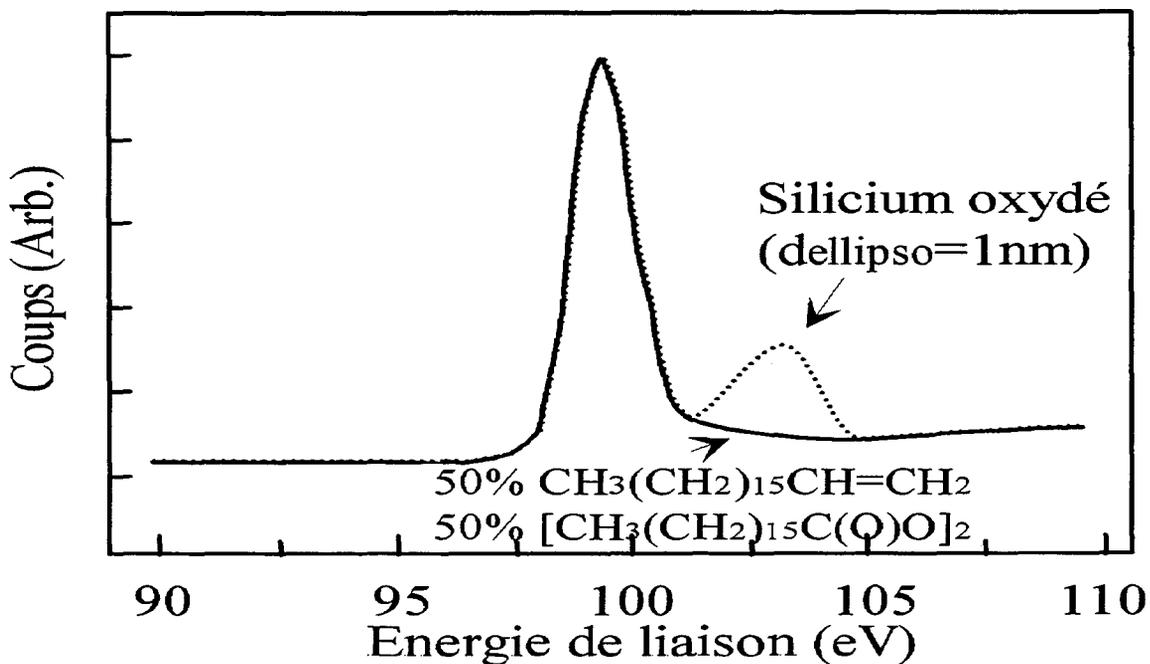


Figure I.23: Spectre XPS (Pic Si_{2p}) d'un échantillon de silicium hydrogéné recouvert d'une couche monomoléculaire (chaîne alkyle) après exposition au chloroforme bouillant (2 heures), à l'eau bouillante (7 heures) et à l'air (11 semaines). Un spectre normalisé d'un échantillon recouvert de 1 nm d'oxyde natif est montré en comparaison (d'après [22]).

Cette technique permet aussi de connaître les interactions entre la couche moléculaire et les matériaux que l'on dépose sur sa surface. Par exemple, Czanderna et al.^{55,56} ont étudié les interactions entre des métaux déposés par évaporation et une monocouche d'alkylthiols sur or. Ils en déduisent les profondeurs de pénétration et la réactivité de divers métaux (titane, chrome, argent, nickel, cuivre) avec des couches monomoléculaires terminées par différents groupes fonctionnels (alcool, acide carboxylique, méthyle, cyanure). Ils montrent, par exemple, que l'aluminium pénètre très peu dans une couche monomoléculaire terminée par des groupements méthyles et ne réagit pas avec le carbone présent dans la couche (pas de formation de carbures).

Après cette présentation de quelques moyens d'analyse structurale des films monomoléculaires, nous allons présenter les outils de caractérisations électriques utilisés dans ce travail.

2. Caractérisations électriques

Les caractéristiques électriques des films monomoléculaires qu'ils soient Langmuir-Blodgett ou auto-assemblés ont été étudiées dès les années 1970 en vue d'une utilisation soit comme diélectrique,⁵⁷ soit comme matériau actif d'un dispositif de traitement de l'information (par exemple diode moléculaire)^{58,59}. Nous présenterons dans ce manuscrit les techniques de caractérisations électriques utilisées pour cette étude, à savoir les mesures de conductivité DC et AC, les mesures de capacités et les expériences de photoconduction ou de photoémission. Ces mesures sont réalisées sur des structures de type Métal/Monocouche/Métal (MMM) ou bien sur des structures de type Métal/Monocouche/Semi-conducteur (MMS).

a) Conductivité DC

Mann et Kuhn⁵⁷ sont les premiers à avoir réalisé une étude complète de la conductivité à travers des films monomoléculaires dans des structures MMM. La structure qu'ils utilisent est constituée d'une électrode de base en aluminium, d'un film de Langmuir-Blodgett de sels de cadmium d'acides gras de longueur variable (de 18 à 22 carbones) et d'une contre-électrode de divers métaux (Al, Hg, Au, Pb). Ils observent que dans le cas de multicouches (plus de 5 couches), la conductivité ($\sigma_{\Omega} = 5.1 \times 10^{-15} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ pour 18 carbones de long), de type ohmique, est dominée par un mécanisme de transport du aux impuretés alors que dans le cas d'une monocouche (**Figure I.24**), la conductivité est dominée par une conduction de type tunnel. En utilisant l'équation de conduction par effet tunnel établie par Stratton⁶⁰ ils trouvent une affinité électronique $\kappa = 2.25$ eV pour les couches de Langmuir-Blodgett d'acides gras et une hauteur de barrière ϕ_B de l'ordre de 2 eV à l'interface aluminium/film monomoléculaire. Ce résultat est en accord avec les mesures de photoémission effectuées sur des échantillons similaires ayant une contre-électrode semi-transparente.

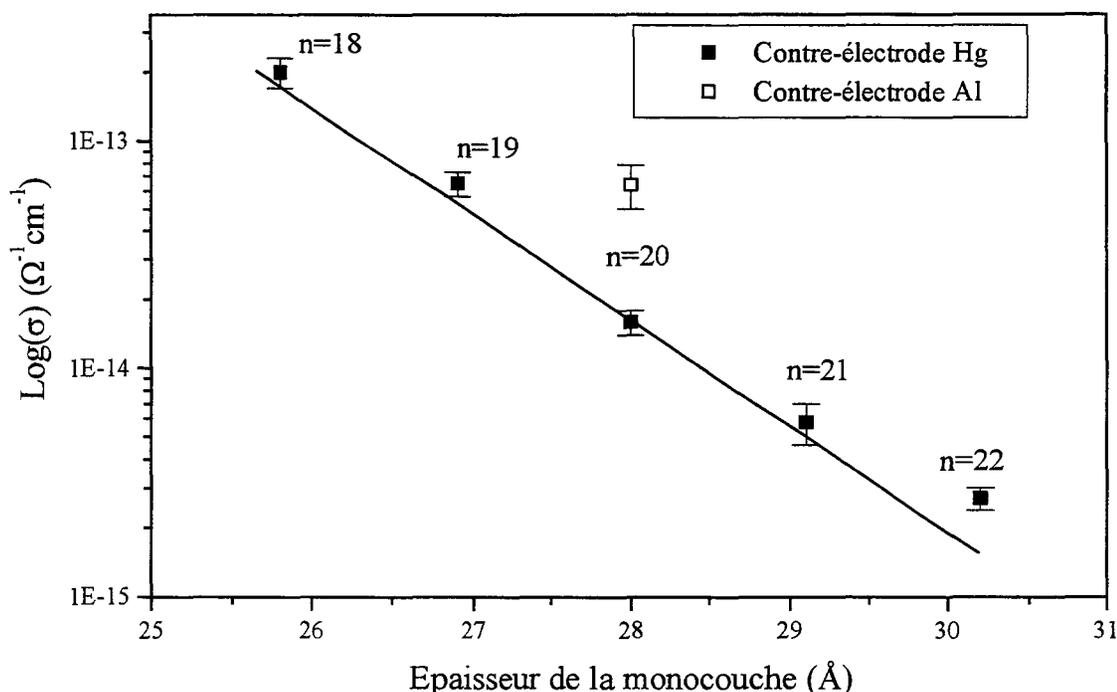


Figure I.24: Conductivité en fonction de l'épaisseur de la monocouche dans un dispositif Al/monocouche de LB d'acide gras (n carbones de long)/Hg ou Al (d'après [57]).

Polymeropoulos⁶¹ trouve les mêmes résultats que Mann et Kuhn. Tredgold et al.⁶² observent que la conductivité de monocouches de LB d'acide stéarique dans des dispositifs Al/Al₂O₃/LB/Au décroît de deux décades quand les structures sont stockées pendant une quarantaine de jours dans une ambiance d'hélium sec. Ils expliquent ce phénomène par un phénomène de "guérison" du film avec le temps, les domaines cristallins les plus gros grossissant au dépend des plus petits. Plus tard, les mêmes auteurs⁶³ estiment que des filaments métalliques de taille moléculaire (quelques nanomètres) traversent la couche monomoléculaire et que la conduction observée est une conduction tunnel à travers l'oxyde d'aluminium Al₂O₃ qui est toujours présent sur l'électrode d'aluminium de base. L'agitation thermique casse lentement ces filaments, expliquant une diminution de la conductivité avec le temps et après des recuits thermiques modérés (T=450 K) sous ambiance inerte.

Polymeropoulos et al.⁶⁴ en étudiant divers films auto-assemblés de chaînes alkyles sur une électrode d'aluminium mettent en évidence, par des mesures en température entre l'ambiante et 77 K, l'existence de deux mécanismes de conduction différents. A des tensions supérieures à 600 mV ils observent un courant de fuite quasiment indépendant de la température, qu'ils associent à un mécanisme de conduction par effet tunnel à travers la

barrière métal/film auto-assemblé ($\phi_B=2.7$ eV). Pour des tensions comprises entre 0 et 600 mV, le courant de fuite, de type ohmique, décroît quand la température décroît. Ils attribuent ce courant à un mécanisme activé thermiquement de conduction par impuretés. Ces impuretés proviendraient de la solution de dépôt et seraient incorporées dans la monocouche lors de l'adsorption des molécules sur le substrat. Plus récemment, Boulas et al.⁶⁵ ont étudié la conduction à travers des films monomoléculaires d'alkyltrichlorosilanes auto-assemblés sur silicium. Ils trouvent que la conductivité de ces monocouches, placés dans des dispositifs MMS, est indépendante de l'épaisseur du film pour des chaînes contenant de 12 à 18 carbones. Elle est proche de la conductivité intrinsèque du polyéthylène massif ($\approx 3 \times 10^{-16}$ S/cm). Ces résultats contrastent avec les résultats des précédents auteurs (**Figure I.25**).

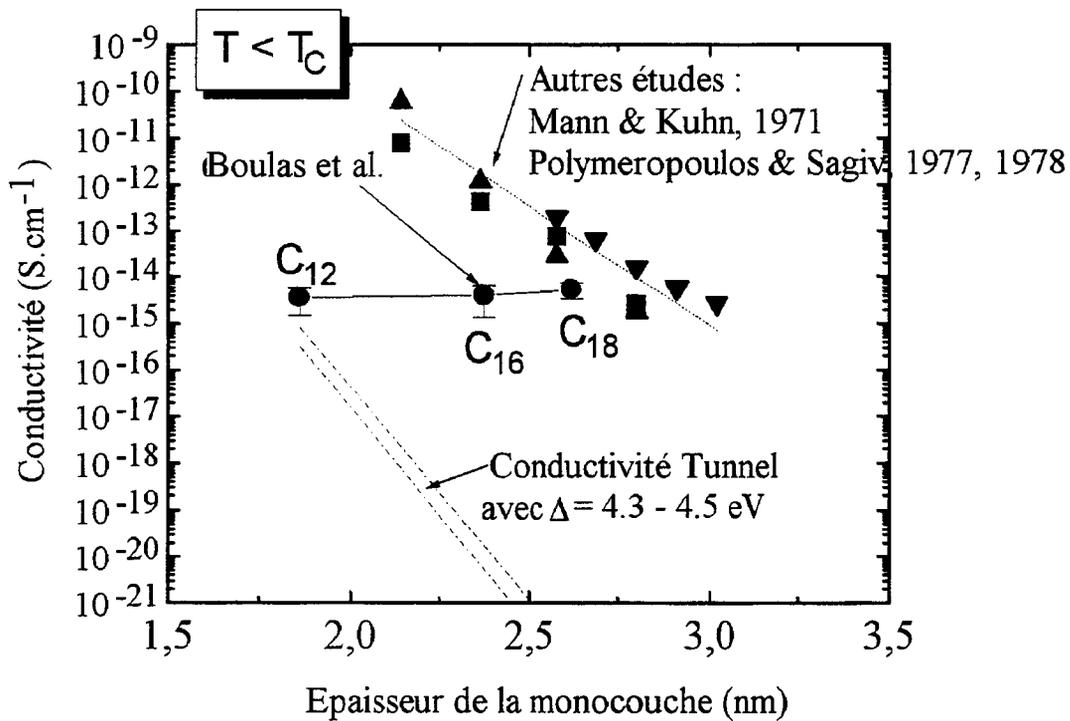


Figure I.25: Comparaison des conductivité en fonction des longueurs de chaînes mesurée par Boulas et al. (d'après [65]) et par Mann et al. (d'après [57]) et Polymeropoulos et al. (d'après [64]).

Ils mesurent aussi par photoémission interne une hauteur de barrière à l'interface aluminium/couche monomoléculaire pour les électrons de 4.3 ± 0.15 eV et à l'interface couche moléculaire/silicium pour les trous de 4 ± 0.15 eV. Ils expliquent qu'une telle hauteur de barrière

empêche tout mécanisme de conduction par effet tunnel pour des chaînes de 12 à 18 carbones de longueur (**Figure I.25**). Cette hauteur de barrière est largement supérieure à la hauteur de barrière mesurée pour un dispositif aluminium/oxyde/silicium ($\phi_B < 3$ eV pour un oxyde de 1 nm, valeur typique de l'épaisseur d'oxyde natif entre la monocouche et le silicium). Si les monocouches sont réalisées à des températures supérieures à la température critique T_C , donc désordonnées, la conductivité augmente et la hauteur de barrière mesurée par photoémission chute. Ils attribuent donc les résultats pour des couches monomoléculaires fabriquées en-dessous de la température critique T_C à un meilleur contrôle de l'architecture moléculaire du film. Ils démontrent ainsi l'intérêt de ces monocouches qui, pour des épaisseurs équivalentes, présentent un courant de fuite inférieur de cinq décades à celui mesuré sur du SiO_2 .⁶⁵

D'autres auteurs^{59,66,67} ont étudié la conduction sur des films moléculaires constitués de molécules conjuguées^{66,67} ou de molécules plus complexes comme des diodes moléculaires.^{58,59} Dans le cas des molécules conjuguées, qui pour être utilisables dans des films de Langmuir-Blodgett ou des films auto-assemblés, sont substituées par au moins une chaîne alkyle, une forte anisotropie de conduction^{66,68} entre la conduction dans le plan du film et la conduction à travers le film (facteur 10^3 à 10^8 entre $\sigma_{//}$ et σ_{\perp}) est observée dans le cas de multicouches. Cette anisotropie de conduction est une conséquence directe de l'anisotropie de la molécule (un groupe fortement conjugué attaché à une chaîne alkyle) et de la présence du groupement riche en électrons π . Dans le cas d'une monocouche cette anisotropie de conduction chute car la conductivité parallèle chute à cause du nombre de défauts dans les films de LB. De la même façon l'effet rectificateur de courant observé dans le cas du film constitué de diodes moléculaires⁵⁹ est attribué à la structure de la molécule initialement proposée par Aviram et Ratner⁵⁸, de type D- σ -A (ou D- π -A) où D est un groupe fortement donneur d'électrons, σ est une chaîne saturée (π une chaîne conjuguée) et A est un groupe fortement accepteur d'électrons.

Pour tenter de comprendre les mécanismes de conduction en jeu dans ces films monomoléculaires, des mesures en champ alternatif à diverses fréquences et à diverses températures ont été effectuées.

b) Conductivité AC et mesures capacitives

La réponse diélectrique d'un solide est déterminée par les mécanismes de polarisation prenant place au sein de ce solide. Elle peut toujours être caractérisée par une susceptibilité diélectrique complexe $\chi(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega)$. Empiriquement, Jonscher⁶⁹ trouve que quelque soit le mécanisme de polarisation mis en jeu, la partie imaginaire de la susceptibilité varie toujours proportionnellement à une puissance (n-1) de la fréquence avec n inférieur à 1. La conductivité AC peut s'écrire $\sigma(\omega) = \sigma_0 + \varepsilon_0 \omega \chi''(\omega)$ avec σ_0 la conductivité DC et ε_0 la permittivité diélectrique du vide. Dans ce cas, si la capacité ne varie pas trop fortement avec la fréquence, alors la conductivité varie proportionnellement à une puissance (n) de la fréquence avec n inférieur à 1. Les valeurs de n proche de l'unité sont normalement associées à des mécanismes de polarisations dipolaires alors que des valeurs de n comprises entre 0.5 et 0.9 sont associées à des mécanismes de transport de charges (ions ou électrons).⁶⁹

Roberts et al.⁶⁶ étudient les mécanismes de conduction dans des films de Langmuir-Blodgett d'anthracène sur l'aluminium. Ils observent deux pentes dans le diagramme de conductivité avec la fréquence. Ils associent la pente la plus forte (n=1.7) à la présence d'un oxyde d'aluminium interfacial et la deuxième (n=0.8) à un mécanisme de polarisation par conduction au sein du film. Ils observent aussi que la première couche d'un assemblage multicouche possède des propriétés différentes des autres couches.

Mann et Kuhn⁵⁷ ainsi que Polymeropoulos et al.^{61,64} en mesurant la capacité des films d'acides gras linéaires (mono et multicouches) sur l'aluminium parviennent à déterminer la permittivité diélectrique relative du film ε_r ($\varepsilon_r=2.5$ pour un film de 20 carbones d'épaisseur) et l'épaisseur de la couche d'oxyde d'aluminium interfaciale ($e \approx 30$ Å). Les auteurs trouvent que la constante diélectrique du film augmente quand le nombre de carbones dans la chaîne diminue ($\varepsilon_r=3.0$ pour n=15 carbones et $\varepsilon_r=2.5$ pour n=20 carbones). Ils attribuent cet effet à l'importance de plus en plus grande du groupe $-\text{COO}^-$ de la tête hydrophile de la molécule. Fontaine et al.⁷⁰ ont mesuré la capacité à 1 MHz de couches monomoléculaires d'alkyltrichlorosilanes auto-assemblées sur silicium. Ils observent un phénomène d'hystérésis qu'ils associent à des charges mobiles de l'oxyde de silicium natif présent entre le silicium et la monocouche (nécessaire au greffage). Ils observent aussi qu'un recuit thermique sous ambiance

inerte (hélium, azote), qui a la propriété de guérir ces défauts de l'oxyde, n'affecte pas l'excellent comportement isolant du film tant que la température ne dépasse pas 350 °C. Ils mesurent aussi la constante diélectrique du film auto-assemblé ($\epsilon_r=2.5$) en utilisant des chaînes carbonées de différentes longueurs.

En général, pour des mono- et multicouches d'acide gras, on constate dans la littérature que la conductance $G(\omega)$ est proportionnelle à une puissance n de la fréquence (ω) avec n compris entre 0.6 et 1, selon les mécanismes de polarisation mis en jeu au sein du film moléculaire et que la permittivité diélectrique relative ϵ_r se situe aux environs de 2.5.

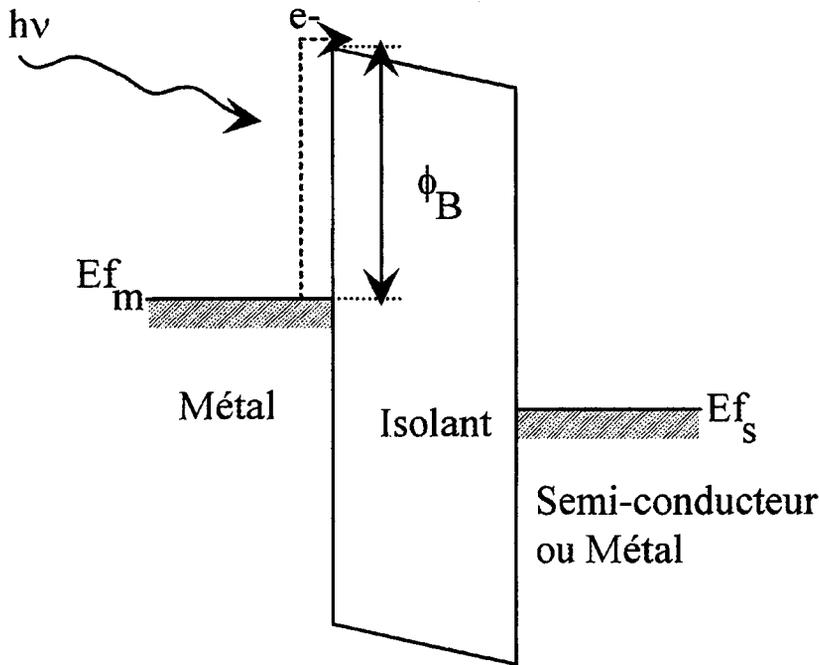
Des informations sur la structure électronique des films monomoléculaires, comme la bande interdite ou les énergies de barrière tunnel aux interfaces peuvent aussi être obtenues par des méthodes électro-optiques comme la photoconduction et la photoémission interne.

c) *Photoémission interne*

Dans une expérience de photoémission interne, on éclaire une structure de type Métal/Isolant/Métal ou Métal/Isolant/Semi-conducteur avec un faisceau monochromatique de longueur d'onde variable correctement focalisé, l'une des électrodes étant semi-transparente. La structure est polarisée avec une tension positive ou négative. Dans le cas des matériaux à grand bande interdite (isolants), cette mesure permet de connaître les énergies de barrières aux interfaces métal/isolant et isolant/semi-conducteur. Un photon d'énergie $h\nu$ excite les porteurs d'une des électrodes. Si l'énergie $h\nu$ amenée par le photon est plus grande que l'énergie de barrière Φ_B de la structure, alors on observe un accroissement du courant traversant la structure (**Figure I.26**). Dans le cas d'un photon d'énergie inférieure à cette hauteur de barrière le seul courant observé est le courant de fuite de la structure. La mesure du photocourant permet d'obtenir le rendement quantique par l'équation suivante:⁷¹

$$I = \frac{q \cdot P \cdot Y}{\hbar \omega} \quad (\text{I.16})$$

avec I le photocourant, P la puissance lumineuse absorbée, $\hbar\omega$ l'énergie du photon et Y le rendement quantique.



E_f : Niveau de Fermi côté métal (m) ou semi-conducteur (s)

Figure I.26: Description schématique du phénomène de photoinjection mis en jeu dans une mesure de hauteur de barrière ϕ_B , électrode de gauche polarisée négativement par rapport à celle de droite.

Dans un modèle initialement proposé par Powell²¹, le rendement quantique $Y(\hbar\omega, \phi_B)$ de la photoémission (équation I.17) dépend de la densité d'états $N_i(E, \hbar\omega)$ excités à l'interface des matériaux constituant la structure, et de la probabilité de transmission $P(E)$ des porteurs à travers la barrière d'énergie ϕ_B .

$$Y(\hbar\omega, \phi_B) = \int_{\phi_B}^{\hbar\omega} N_i(E, \hbar\omega) \cdot P(E) dE \quad (\text{I.17})$$

Dans le modèle choisi par Powell, la densité d'états $N_i(E, \hbar\omega)$ est fonction de $(E - \hbar\omega)$, elle est le produit des densités d'états finaux (inoccupés) et initiaux (occupés) et d'une matrice de couplage entre ces états. Ces termes peuvent être considérés constants dans une gamme d'énergie de l'ordre de l'électron-volt. La probabilité de transmission est calculée sur le modèle de Fowler.²² Ce modèle suppose que la condition nécessaire et suffisante pour qu'un électron s'échappe est que la composante normale à la surface de sa vitesse de groupe soit au dessus d'une valeur critique. Dans ce cas, la probabilité de transmission est proportionnelle à l'énergie

cinétique $E-\phi_B$ de l'électron. Un changement de variable permet alors de réécrire le rendement quantique sous la forme de l'équation I.18.

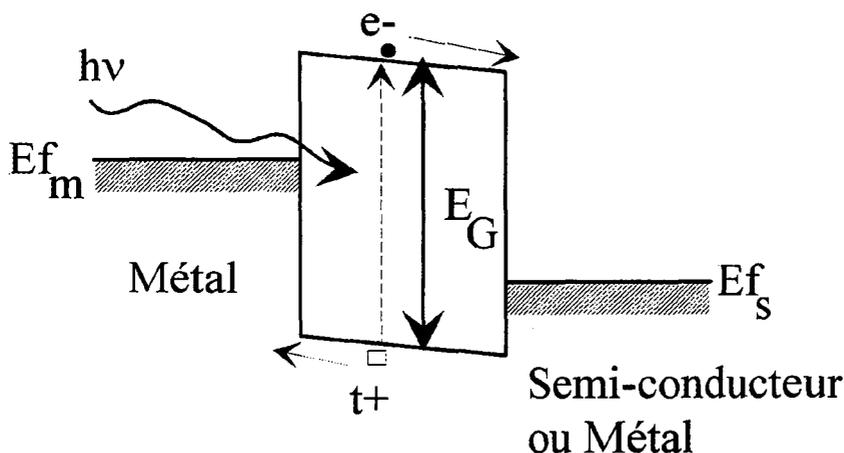
$$Y(\hbar\omega, \phi_B) = C \int_0^{\hbar\omega - \phi_B} N_i(E') \cdot (\hbar\omega - \phi_B - E') dE' \quad (\text{I.18})$$

Le rendement quantique dépend donc de la forme de la densité d'états. Powell décrit quelques situations généralement rencontrées lors des expériences de photoémission interne. Un métal peut être approximé par une distribution en forme de marche (Y est alors proportionnel à $(\hbar\omega - \phi_B)^2$), le niveau de Fermi du métal étant le seuil de la marche; un semi-conducteur peut être approximé par une distribution en forme de rampe (Y est alors proportionnel à $(\hbar\omega - \phi_B)^3$). Dans le cas où la structure est fortement polarisée ($E > 10^5 \text{ V.cm}^{-1}$) le potentiel de force image affecte la hauteur de barrière, $\phi_B = \phi_{B0} - KV^{1/2}$ avec K dépendant du matériau isolant en particulier de ϵ_r .

Mann et al.⁵⁷ ont ainsi mesuré sur des films de Langmuir-Blodgett d'acides gras une énergie de barrière à l'interface aluminium/film monomoléculaire de 2 eV environ en accord avec leur mesure de conductivité par effet tunnel (voir **Figure I.24**). Boulas et al.⁶⁵ mesurent la hauteur de barrière pour les électrons et les trous à l'interface aluminium/film auto-assemblé d'alkylsilanes et film auto-assemblé/silicium. Ils trouvent une hauteur de barrière de 4.3 eV pour les électrons à l'interface métal/film auto-assemblé et de 4.0 eV pour les trous à l'interface film auto-assemblé/silicium. De la même façon, ils mesurent une hauteur de barrière à l'interface film auto-assemblé/silicium de 4.1 eV pour les électrons. Ils en déduisent une bande interdite totale pour les molécules utilisées (chaînes linéaires de 12 à 18 carbones) entre 9.2 eV et 9.9 eV, en bon accord avec les calculs en liaisons fortes de bande interdite sur des chaînes de 10 et 18 carbones⁷³. Ils trouvent aussi que ces valeurs concordent avec des mesures de photoconduction faites sur le polyéthylène massif. En remplaçant l'aluminium par l'or, ils trouvent une hauteur de barrière métal/film auto-assemblé de 4.7-4.9 eV. Cette variation par rapport à la structure avec la métallisation aluminium est en accord avec la variation de travail de sortie entre les deux métaux utilisés (4.3 eV pour l'aluminium et 5.1 eV pour l'or). Ces mesures confirment que les monocouches auto-assemblées d'alkylsilanes sur silicium sont de très bons isolants même pour des épaisseurs aussi faibles que 2 nm.

La photoconduction permet aussi de mesurer la bande interdite d'un matériau à plus petite bande interdite (par exemple semi-conducteur organique). Les photons d'énergie $h\nu$

supérieure ou égale à la bande interdite crée une paire électron-trou dans le matériau. Si un champ électrique est appliqué sur la structure, la paire électron-trou est séparée et les porteurs migrent chacun vers une électrode (**Figure I.27**). Le courant mesuré permet alors d'obtenir la valeur de l'énergie de bande interdite du matériau. Ce courant peut être diminué par les phénomènes de recombinaison des porteurs photo-créés, en particulier si ceux-ci ont une faible mobilité.



E_f : Niveau de Fermi côté métal (m) ou semi-conducteur (s)

Figure I.27: Description schématique du phénomène de photoinjection mis en jeu dans une mesure de bande interdite E_g (électrode de gauche négative par rapport à celle de droite).

Müller et al.⁷⁴ ont ainsi mesuré la photoconduction dans le plan de films de Langmuir-Blodgett de colorants (thiacarbocyanine). Ils trouvent un comportement du photocourant similaire au spectre d'absorption du colorant dans le film de LB sauf dans le cas d'un film polymérisé. Ils expliquent ce phénomène par une différence de mécanisme de séparation de la paire électron-trou, l'une ayant lieu à l'interface film/métal après avoir migré sous l'influence du champ électrique (cas du film non polymérisé), l'autre intervenant directement au moment de l'absorption du photon (film polymérisé). Roberts et al.⁷⁵ mesurent la photoconductivité d'un film de Langmuir-Blodgett d'anthracène. Ils trouvent une réponse similaire à l'absorption des molécules en solution. Ils montrent que l'application d'un champ électrique sur la structure décale le spectre vers les basses énergies à cause de l'effet Stark (élargissement des bandes d'énergies HOMO et LUMO sous l'influence d'un champ électrique).

En conclusion, ces diverses mesures électriques permettent d'établir un bilan relativement détaillé du comportement des films moléculaires soit comme diélectriques soit comme matériaux actifs. Elles permettent aussi d'obtenir des informations sur la structure électronique (bande interdite, hauteur de barrière) des molécules utilisées dans les films. Après avoir passé en revue les divers moyens de caractérisation et présenté quelques uns des principaux résultats de la littérature (relativement à notre propre étude) des films moléculaires nous allons décrire quelques applications possibles des couches monomoléculaires.

D. Applications des couches monomoléculaires

1. Capteurs et dispositifs en micro-électronique

Les possibilités d'applications des couches monomoléculaires sont très nombreuses et il est impossible d'en donner ici une liste exhaustive. Une revue assez détaillée des possibilités d'applications est donnée par M.C. Petty⁷⁶ dans un article daté de 1992. L'un des domaines de prédilection est celui des capteurs grâce à la possibilité d'utiliser des molécules réagissant spécifiquement à certains agents et grâce à la sensibilité que l'on peut obtenir avec des assemblages monomoléculaires.

L'utilisation de films de Langmuir-Blodgett comme détecteurs de gaz a été suggérée pour la première fois par Baker et al.⁷⁷ Dans cette étude, une multicouche de phtalocyanine de cuivre placée entre deux électrodes réagit électriquement (changement de la conductivité du film) à une exposition au NO₂ avec des concentrations volumiques de gaz aussi faibles que la partie par million. Un autre exemple d'utilisation des films moléculaires dans des capteurs, décrit par Moriizumi et ses collaborateurs est le détecteur de glucose.⁷⁸ Un film de Langmuir-Blodgett de sels de cadmium d'un acide gras sert à immobiliser une enzyme, la glucose oxydase (GOD) qui réagit spécifiquement avec le glucose. Le capteur réalisé offre une grande dynamique de réponse et il est possible d'ajuster cette dynamique en contrôlant le nombre de couches de GOD/sels de cadmium d'acides gras. Dans le même domaine des bio-capteurs, Katsube et al.⁷⁹ décrivent un détecteur d'immunoglobuline G (IgG) avec un seuil minimal de détection de 5×10^{-8} mol/l réalisé en adsorbant l'antigène de l'immunoglobuline G sur un film de LB d'acide stéarique déposé sur une électrode d'oxyde d'indium.

Une autre méthode de détection, optique, basée sur la résonance des plasmons de surface (oscillations collective des électrons libres aux interfaces métal/diélectrique) a été utilisée par Lloyd et al.⁸⁰ avec des films de LB de phtalocyanine pour détecter la présence d'oxydes d'azote (NO_x) dans l'atmosphère à des concentrations de l'ordre de la centaine de parties par millions. Cette même technique est utilisée par Spinke et al.⁸¹ pour détecter la présence d'une molécule spécifique, la streptavidine. Dans ce cas les auteurs utilisent des films auto-assemblés sur l'or de biotine, molécule réagissant spécifiquement avec la streptavidine.

Une autre application intéressante des films moléculaires est la possibilité d'améliorer le rendement des dispositifs de conversion de l'énergie lumineuse.¹ Tredgold et Jones⁸² et Bastide⁸³ reportent l'effet de films de LB d'acides stéariques sur l'efficacité de cellules solaires en GaP. Ils décrivent que le rendement de conversion est amélioré de plus de 100% avec une seule couche moléculaire grâce à l'influence des dipôles (favorisation de la séparation des porteurs) amenés par celle ci. De la même façon, Roberts et al.⁸⁴ décrivent une amélioration de plusieurs ordres de grandeurs de l'électroluminescence de diodes Métal/Isolant/Semi-conducteur sur GaP en utilisant un film multicouche de LB comme isolant. Une émission de lumière bleue a été observée pour la première fois sur une structure MIS⁸⁵ basée sur ZnSe avec un film monomoléculaire de phtalocyanine comme isolant.

Des films de LB conducteurs ont été utilisés dans des transistors films minces comme couche active. Paloheimo et al.⁸⁶ ainsi que Aguilhon⁸⁷ ont ainsi réalisé des transistors à base de films de LB de molécules dérivées du thiophène et tetrathiafulvalène respectivement. Toutefois la mobilité d'effet de champ mesurée, jusqu'à $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour une multicouche, chute fortement quand le nombre de couche décroît, à cause du nombre de défauts qui prennent une importance croissante quand le nombre de couches diminue. Toutefois un effet transistor reste visible même avec une seule monocouche.⁸⁶

L'application nous concernant plus directement, l'utilisation de couches moléculaires comme isolant de grille dans des transistors à effet de champ, est exposée dans le paragraphe suivant.

2. Isolants de grille organique dans des transistors à effet de champ

C'est en 1978 que Roberts et al.⁸⁸ ont réalisé le premier transistor à effet de champ (FET) à isolant moléculaire. Ce composant a été réalisé sur InP, matériau ne possédant pas d'oxyde de bonne qualité pour réaliser des structures MIS correctes (nombreux défauts, densité d'états d'interface élevée). Une multicouche d'acides gras déposée selon la technique de Langmuir-Blodgett a été utilisée comme film isolant la grille de commande. Bien que la structure soit fort simple, le transistor présente une modulation de sa conductivité en fonction de la tension de grille. Une mesure à une tension de drain de 200 mV donne une mobilité des porteurs dans le canal InP d'environ $2250 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. La relative faiblesse de cette mobilité ($\mu_{\text{InP}}=4600 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) a été attribuée à l'influence du substrat semi-isolant sur la couche active, déposée par épitaxie. Fowler et al.⁸⁹ décrivent un transistor à effet de champ à déplétion sur InP dopé au fer. Le matériau moléculaire utilisé pour former le film isolant, le polybenzimidazole, stable jusqu'à 400 °C supporte les étapes de fabrication standard utilisée dans la technologie planar. Il faut noter que les bonnes caractéristiques obtenues ($I_{\text{DS}}=16 \text{ mA}$ à $V_{\text{G}}=0 \text{ V}$ et $V_{\text{DS}}=5 \text{ V}$) n'étaient pas obtenues à cette date (1987) avec les techniques plus répandues d'oxydes déposés sur InP. Larkins et al.⁹⁰ quant à eux réalisent le premier transistor à effet de champ à isolant moléculaire sur silicium, en utilisant des procédés technologiques standards. L'isolant moléculaire utilisé, une multicouche polymérisée d'acide 10,12-nonacosadiynoïque (16-18 diacétylène) réalisée elle aussi par une technique de Langmuir-Blodgett, est stable jusqu'à 120 °C et supporte des étapes de gravures et de métallisations. Les transistors réalisés présentent des caractéristiques semblables à celle de transistors FET conventionnels (avec un oxyde de silicium comme isolant), mis à part un phénomène de dérive des caractéristiques pendant les 5 premières minutes. Cette dérive est attribuée à des déplacements de cations dans le film isolant, ou à une injection de charges sous l'effet du fort champ électrique appliqué (tension de grille $V_{\text{G}}=5\text{V}$ correspondant à environ 80% de la tension de claquage du film moléculaire). Dans un travail ultérieur,⁹¹ ils montrent que la mobilité effective de champ est supérieure à celle trouvée pour des transistors conventionnels (SiO_2 comme isolant de grille) de mêmes dimensions et avec des densités de charges dans l'isolant similaires. Ils attribuent cette forte mobilité au fait que dans le cas des transistors à isolant moléculaire, les charges sont uniformément distribuées dans tout l'isolant alors qu'elles sont localisées à l'interface silicium/oxyde dans les dispositifs conventionnels. Au vu de ces résultats, ils suggèrent que l'utilisation de films moléculaires sensibles à des agents chimiques permettrait de réaliser des capteurs intégrés. Cependant, bien que les résultats soient

prometteurs, ces travaux sont, à notre connaissance, les derniers publiés sur l'utilisation de films moléculaires comme isolant de grille dans des dispositifs à effet de champ. Ces recherches ont été abandonnées car ces films étaient en général des multicouches (10 couches environ) d'épaisseur équivalente à des films d'oxyde de bonne qualité électrique, l'utilisation de monocouches de LB posant des problèmes de qualité dus aux nombre de défauts structuraux important.⁹² De plus, et nonobstant ces premières démonstrations de faisabilité, la stabilité de ces films, ainsi que leur résistance aux procédés de fabrication utilisés en micro-électronique, étaient insuffisante pour envisager un développement des applications en micro-électronique.

Nous avons présenté dans ce chapitre les techniques de fabrication et de caractérisation des films moléculaires et leurs applications possibles. Nous avons vu qu'il est possible de réaliser des transistors à effet de champ à base d'isolant moléculaire⁸⁸⁻⁹¹ ainsi que des dispositifs actifs comme les diodes moléculaires⁵⁸ ou bien les capteurs chimiques.⁴ Nous allons maintenant nous concentrer sur le sujet de cette étude, l'utilisation de monocouches auto-assemblées sur silicium dans des dispositifs à effet de champ sub-microniques et nanométriques ainsi que la réalisation de transistors films minces à semi-conducteur organique et à isolant moléculaire. Nous allons d'abord présenter en détail la technique de fabrication et de modification chimique du groupe terminal des films monomoléculaires utilisés dans cette étude, ainsi que les résultats des caractérisations structurales effectuées sur ces films.

REFERENCES CHAPITRE I

- ¹: "Langmuir Blodgett Films", G. Roberts Ed., Plenum Press, New York (1990)
- ²: W.C. Bigelow, D.L. Pickett et W.A. Zisman, *J. Colloid Sci.* **1**, 513 (1946)
- ³: "Insoluble monolayers at liquid gas interfaces" G.L. Gaines Jr Ed., Wiley, New York (1966)
- ⁴: "An introduction to Ultrathin Organics Films, from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly", A. Ulman Ed., Academic Press San Diego (1991)
- ⁵: P. Fontaine, "Polymérisation bidimensionnelle dans les couches de Langmuir: Le cas des n-alkyltrialkoxysilanes" Thèse de l'Université des Sciences et Techniques de Lille (1995)
- ⁶: J.B. Brzoska, "Effet des gradients thermiques sur le mouillage de surface modèles" Thèse de l'université de Paris VI (1993)
- ⁷: I.R. Peterson, *J. Chem. Phys.* **85**, 997 (1988)
- ⁸: T. Kajiyama, Y. Oishi, T. Kuri, *Thin Solid Films* **273**, 84-89 (1996)
- ⁹: N. Tillman, A. Ulman, T.L. Penner, *Langmuir* **5**, 101 (1989)
- ¹⁰: M.D. Porter, T.B. Bright, D.L. Allara, C.E.D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 3559 (1987)
- ¹¹: E.B. Troughton, C.D. Bain, G.M. Whitesides, R.G. Nuzzo, D.L. Allara, M.D. Porter, *Langmuir* **4**, 365 (1988)
- ¹²: D.L. Allara, R.G. Nuzzo, *Langmuir* **1**, 45 (1985)
- ¹³: N.E. Schlotter, M.D. Porter, T.B. Bright, D.L. Allara, *Chem. Phys. Lett.* **132**, 93 (1986)
- ¹⁴: J.V. Davidovits, communication privée
- ¹⁵: R.G. Nuzzo, D.L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4481 (1983)
- ¹⁶: G.M. Whitesides, E. Laibnis, *Langmuir* **6**, 87 (1990)
- ¹⁷: K.S. Alleman, K. Weber, S.E. Creager, *J. Phys. Chem.* **100**, 17050 (1997)
- ¹⁸: C.E.D. Chidsey, *Science* **251**, 919 (1991)

- ¹⁹: K. Shimazu, M. Takechi, H. Fujii, M. Suzuki, H. Saiki, T. Yoshimura, K. Uosaki, *Thin Solid Films* **273**, 250 (1996)
- ²⁰: H.O. Finklea, L. Liu, M.S. Ravenscroft, S. Punturi, *J. Phys. Chem.* **100**, 18858 (1997)
- ²¹: C.W. Sheen, J. Shi, J. Martensson, A.N. Parikh, D.L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 1514 (1992)
- ²²: M.R. Linford, P. Fenter, P.M. Eisenberger and C.E.D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 3145 (1995)
- ²³: R.C. Tiberio, H.G. Craighead, M. Lercel, T. Lau, C.W. Sheen, D.L. Allara, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 476 (1993)
- ²⁴: H. Seshadri, K. Froyd, A.N. Parikh and D. Allara, M.J. Lercel and H.G. Craighead, *J. Phys. Chem.* **100**, 15900 (1996)
- ²⁵: R. Maoz, J. Sagiv, *J. Colloid. Inter. Sci.* **100**, 465 (1984)
- ²⁶: P. Silberzan, L. Leger, D. Aussere, J.J. Benattar, *Langmuir* **7**, 1647 (1991)
- ²⁷: D.L. Angst, G.W. Simmons, *Langmuir* **7**, 2236 (1991)
- ²⁸: M.J. Wirth, R.W.P. Fairbank, H.O. Fatunmbi, *Science* **275**, 44 (1997)
- ²⁹: J.B. Brzoska, N. Shahidzadeh, F. Rondelez, *Nature* **360**, 719 (1992); J.B. Brzoska, I. Ben Azouz, F. Rondelez, *Langmuir* **10**, 4367 (1994)
- ³⁰: J.V. Davidovits, V. Pho, P. Silberzan, M. Goldmann, *Surf. Sci.* **369**, 352-354 (1996)
- ³¹: J.V. Davidovits, communication privée
- ³²: R. Maoz, J. Sagiv, D. Degenhardt, H. Möhwald, P. Quint, *Supramolecular Science* **2**, 9 (1995)
- ³³: C. Eaborn, "Organosilicon compounds", Academic Press, New York (1960)
- ³⁴: M.E. McGovern, K.M.R. Kallury, M. Thompson, *Langmuir* **10**, 3607 (1994)
- ³⁵: D.L. Allara, A.N. Parikh, F. Rondelez, *Langmuir* **11**, 2357 (1995)
- ³⁶: R. Maoz, J. Sagiv, *Langmuir* **3**, 1045 (1987)

- ³⁷. M. Pomerantz, A. Segmüller, L. Netzer, J. Sagiv, *Thin solid Films* **132**, 153 (1985)
- ³⁸. D. Li, M.A. Ratner, T.J. Marks, C. Zhang, J. Yang, G.K. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 7389 (1990)
- ³⁹. A. Heise, H. Menzel, H. Yim, M.D. Foster, R.H. Wieringa, A.J. Schouten, V. Erb, M. Stamm, *Langmuir* **13**, 723 (1997)
- ⁴⁰. S.R. Wasserman, Y-T. Tao, G.M. Whitesides, *Langmuir* **5**, 1074 (1989)
- ⁴¹. D. Li, B.I. Swanson, J.M. Robinson, M.A. Hoffbauer, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 6975 (1993)
- ⁴². M.V. Baker, J.D. Watling, *Langmuir* **13**, 2027 (1997)
- ⁴³. D.L. Allara, R.G. Nuzzo, *Langmuir* **1**, 52 (1985)
- ⁴⁴. A.N. Parikh, "Structural characterization of molecular assemblies of short alkyl chains at planar surfaces", PhD, Penn State University (1994)
- ⁴⁵. G.L. Haller, R.W. Rice, *J. Phys. Chem.* **74**, 4386 (1970)
- ⁴⁶. R. Banga, J. Yarwood, A.M. Morgan, *Langmuir* **11**, 618 (1995)
- ⁴⁷. A.N. Parikh, D.L. Allara, I. Ben Azouz, F. Rondelez, *J. Phys. Chem* **98**, 7577 (1994)
- ⁴⁸. I.M. Tidswell, B.M. Ocko, P.S. Pershan, S.R. Wasserman, G.M. Whitesides, J.D. Axe, *Phys. Rev. B* **41**, 1111 (1990)
- ⁴⁹. "Contact Angle, Wettability, and Adhesion" R.F. Gould Ed., *Advances in Chemistry Series* 43, American Chemical Society, Washington, D.C. (1964)
- ⁵⁰. W.A. Zisman, *Adv. Chem. Ser.* **43**, 1 (1964)
- ⁵¹. "Contact Angle, Wettability and Adhesion", K.L. Mittal (1993)
- ⁵². N. Tillman, A. Ulman, J.S. Schildkraut, T.L. Penner, *J. Am; Chem. Soc.* **110**, 6136 (1987)
- ⁵³. A.B.D. Cassie, *Discuss. Faraday Soc.* **3**, 11-16 (1948)
- ⁵⁴. I. Engquist, M. Lestelius, B. Liedberg, *Langmuir* **13**, 4003 (1997)
- ⁵⁵. D.R. Jung, A.W. Czanderna, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12**, 2402 (1994)

- ⁵⁶: D.R. Jung, A.W. Czanderna, *Crit. Rev. Solid State and Mat. Sci.* **19**, 1 (1994)
- ⁵⁷: (a) B. Mann, H. Kuhn, *J. Appl. Phys.* **42**, 4398 (1971); (b) B. Mann, H. Kuhn, L.V. Szentpály, *Chem. Phys. Lett.* **8**, 82 (1971)
- ⁵⁸: A. Aviram, M.A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **29**, 277 (1974)
- ⁵⁹: G.L. Ashwell, J.R. Sambles, A.S. Martin, W.G. Parker, M. Szablewski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1374 (1990); R.M. Metzger, B. Chen, U. Höpfner, M.V. Lakshminantham, D. Vuillaume, T. Kawai, X. Wu, H. Tachibana, T.V. Hughes, H. Sakurai, J.W. Baldwin, C. Hosch, M.P. Cava, L. Brehmer, G.J. Ashwell, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 10455 (1997)
- ⁶⁰: R. Stratton, *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 1177 (1962)
- ⁶¹: E.E. Polymeropoulos, *J. App. Phys.* **48**, 2404 (1977)
- ⁶²: R.H. Tredgold, C.S Winter, *J. Phys D: Appl. Phys.* **14**, L185 (1981)
- ⁶³: R.H. Tredgold, C.S Winter, *J. Phys D: Appl. Phys.* **15**, L55 (1982)
- ⁶⁴: E.E. Polymeropoulos, J. Sagiv, *J. Chem. Phys* **69**, 1836 (1978)
- ⁶⁵: C. Boulas, J.V. Davidovits, F Rondelez, D. Vuillaume, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4797 (1996); D. Vuillaume, C. Boulas, J. Collet, J.V. Davidovits, F. Rondelez, *Appl. Phys. Lett* **69**, 1646 (1996)
- ⁶⁶: G.G. Roberts; T.M. Mc Ginnity, W.A. Barlow, P.S. Vincett, *Thin Solid films* **68**, 223 (1980)
- ⁶⁷: C.M. Fischer, M. Burghard, S. Roth, K.V. Klitzing, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3331 (1995)
- ⁶⁸: K.J Donovan, K. Scott, R.V. Sudiwala, E.G. Wilson, R. Bonnett, R.F. Wilkins, R. Paradisio, T.R. Clark, D.A. Batzel, M.E. Kenney, *Thin Solid Films* **232**, 110 (1993)
- ⁶⁹: A.K. Jonscher, *Nature* **253**, 717 (1975)
- ⁷⁰: P. Fontaine, D. Goguenheim, D. Deresmes, D. Vuillaume, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 2256, (1993)
- ⁷¹: R.J. Powell, *J. Appl. Phys.* **41**, 2424 (1970)
- ⁷²: R.H. Fowler, *Phys. Rev.* **38**, 45 (1931)
- ⁷³: G. Allan, C. Delerue, communication privée

- ⁷⁴: P. Muller, V. Bliznyuk, H. Möhwald, *Thin Solid Films* **272**, 137 (1996)
- ⁷⁵: G.G. Roberts, M. McGinnity, W.A. Barlow, P.S. Vincett, *Solid StateComm.* **32**, 683 (1979)
- ⁷⁶: M.C. Petty, *Thin Solid Films* **210/211**, 417 (1992)
- ⁷⁷: S. Baker, G.G. Roberts, M.C. Petty, *Proc. IEEE, Part 1*, 12130, 260, (1983)
- ⁷⁸: I. Takatu, T. Moriizumi, *Sensors and Actuators* **11**,309 (1971)
- ⁷⁹: T. Katsube, M. Hara, *Trans 87 Tech. Dig. 4th Int. Con. on Solid State Sensors and Actuators, IEEE of Japan, Tokyo*, p816 (1987)
- ⁸⁰: J.P. Lloyd, C. Pearson, M.C. Petty, *Thin Solid Films* **160**, 431 (1988)
- ⁸¹: J. Spinke, M. Liley, F.J. Schmitt, H.J. Guder, L. Angermaier, W. Knoll, *J. Chem. Phys.* **99**, 7012 (1993)
- ⁸²: R.H. Tredgold, R. Jones, *Proc. IEEE Part 1* **128**, 202 (1981)
- ⁸³: S. Bastide et al., *J. Phys. Chem.* **101**, 2618 (1997); R. Cohen et al., *Adv. Mat.* **9**, 746 (1997)
- ⁸⁴: J. Batey, G.G. Roberts, M.C. Petty, *Thin Solid Films* **99**, 283 (1983)
- ⁸⁵: M.T. Fowler, M.C. Petty, G.G. Roberts, P.J. Wright, B. Cockayne, *J. Mol. Electron.* **1**, 93 (1985)
- ⁸⁶: J. Paloheimo, P. Kuivalainen, H. Stubb, E. Vuorimaa, P. Yli-Lahti, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1157 (1990)
- ⁸⁷: L. Aguilhon, "Réalisation et caractérisation de transistors à effet de champ à base de couches Langmuir-Blodgett conductrices" Thèse de l'Université de Paris XI (1995)
- ⁸⁸: G.G. Roberts, K.P. Pande, W.A. Barlow, *Sol. State Electron devices* **2**, 169 (1978)
- ⁸⁹: M.T. Fowler, M. Suzuki, A.K. Engel, K. Asano, T. Itoh, *J. Appl. Phys.* **62**, 3427 (1987)
- ⁹⁰: C.D. Fung, G.L. Larkins, *Thin Solid Films* **132**, 33 (1985)
- ⁹¹: G.L. Larkins, C.D. Fung, S.E. Rickert, *Thin Solid Films* **180**, 217 (1989)
- ⁹²: I.R Peterson, *J. Chem. Phys.* **85**, 997 (1988)

**CHAPITRE II:
FABRICATION ET CARACTERISATION
PHYSIQUE DES MONOCOUCHEES
AUTO-ASSEMBLEES**

Chapitre II. Fabrication et caractérisation structurale des monocouches auto-assemblées

A. Fabrication des monocouches auto-assemblées

1. Silanisation

Nous avons utilisé pour fabriquer nos monocouches auto-assemblées la technique de silanisation (chapitre I, paragraphe B.2.c). Nous nous basons sur les récents résultats obtenus par le groupe de F. Rondelez de l'Institut Curie.¹ La silanisation est réalisée sur divers supports selon l'expérience à réaliser. Les trois supports utilisés sont des lames de microscope en verre de type corning glass, des plaquettes de silicium dopées N ou P, polies sur une face et ayant subi ou non des étapes de process pour la réalisation de transistors et des cristaux ATR^a (10 mm x 5 mm x 1.5 mm) taillés à 45° réalisés par nos soins dans des plaquettes de 1.5 millimètres d'épaisseur de silicium FZ (méthode de tirage appelée Float Zone garantissant un faible taux d'oxygène incorporé dans le silicium). Ce silicium est très peu dopé ($<10^{-15} \text{ cm}^{-3}$) pour éviter une trop forte absorption du faisceau infrarouge. Les plaquettes de silicium possèdent un oxyde natif de 10 à 12 Å d'épaisseur (mesuré par ellipsométrie et XPS) nécessaire au greffage des molécules. Le dépôt des couches monomoléculaires est réalisé selon un mode opératoire similaire à celui décrit par J.B. Brzoska¹ et que nous allons détailler (**Figure II.1**) ci-dessous.

(1): Dégraissage du support dans un bain de chloroforme agité par ultrasons pendant 5 minutes.

(2): Prénettoyage photochimique d'un quart d'heure sur chaque face. Ce nettoyage est réalisé dans une enceinte sous flux d'oxygène. Le substrat est placé à moins d'un centimètre d'une source de rayonnement ultraviolet intense provoquant, grâce à deux longueurs d'ondes particulières ($\lambda=185 \text{ nm}$ et $\lambda=254 \text{ nm}$), la création d'ozone (O_3) par photodissociation de l'oxygène ($\lambda=185 \text{ nm}$) et d'atomes d'oxygène excités très réactifs O^* par dissociation de l'ozone ($\lambda=254 \text{ nm}$).² Les contaminants organiques adsorbés sur le support sont oxydés par cet oxygène atomique très réactif et sont aussi cassés par le rayonnement ultraviolet.² Ce procédé

^a pour les mesures de spectroscopie infrarouge (voir chapitre I, paragraphe C.1.a).

permet aussi de former des groupes hydroxyles (-OH) sur la surface, rendant celle-ci hydrophile.

(3): Les substrats sont placés pendant une dizaine de minutes dans un mélange Piranha (70% d'acide sulfurique, 30% de peroxyde d'hydrogène) fraîchement préparé. Ce mélange, **extrêmement réactif et à manipuler avec précaution**, détruit les impuretés organiques adsorbées sur l'échantillon. La plaquette est ensuite rincée plusieurs fois avec de l'eau desionisée à 18 MΩ (qualité d'eau utilisée en micro-électronique, obtenue par filtration sur des résines échangeuses d'ions et par filtration des particules). Si l'eau ne mouille pas parfaitement la surface, les étapes de nettoyage (2) et (3) sont reprises.

(4): Après séchage sous flux d'azote sec, les échantillons subissent un nettoyage photochimique (UV-Ozone, comme étape 2) d'au moins 45 minutes de la surface à silaniser, garantissant l'obtention de la surface la plus propre que l'on puisse obtenir hors vide.

(5): Le bain de silanisation est préparé pendant l'étape 4. Il est composé d'un solvant et d'une faible concentration d'alkylsilane. Le solvant est un mélange de 70% d'alcane linéaire et de 30% de tétrachlorure de carbone. L'alcane linéaire utilisé est généralement l'hexadécane ou l'hexane, selon la température à laquelle on veut réaliser la silanisation et en fonction de la longueur de la molécule d'alkylsilane que l'on veut déposer (on utilise l'hexane dans le cas d'une molécule plus courte que 14 carbones). L'ajout de tétrachlorure de carbone permet de travailler à des températures plus basses que le point de solidification de l'alcane linéaire utilisé et, de par son caractère hydrophile, permet de mieux solubiliser les molécules d'alkylsilanes et évite la formation de micelles³ qui pourraient nuire à la qualité du greffage. On laisse ensuite la solution se thermaliser à la température de silanisation désirée dans une boîte à gant sous atmosphère d'azote sec (taux d'hygrométrie RH<20%). Cette précaution permet de travailler à des températures inférieures au point de rosée de l'eau (environ 7°C dans des conditions d'humidité relative RH=85%) sans subir les méfaits de la condensation d'eau dans la solution. En effet, l'utilisation de solvants anhydres est une condition essentielle de réussite de la silanisation (voir chapitre I, paragraphe B.2.c). Qui plus est, dans le cas d'une trop forte hygrométrie, les alkylsilanes risquent de polymériser entre-eux pour former un voile blanc en surface de la solution, voile qui risque de se déposer sur la surface du substrat lors de son retrait de la solution. La ténacité de ce voile est telle que seul un frottement de la surface avec un chiffon doux permet de l'éliminer.⁴ Quand le nettoyage photochimique (étape 3) est terminé, une faible

quantité (10^{-2} - 10^{-3} M) d'alkylsilane est ajoutée à la solution et l'échantillon à silaniser est immergé dans le bain pour une durée variant de 90 minutes à 48 heures selon la molécule d'alkylsilane utilisée.

(6): Les échantillons sont rincés dans un bain de chloroforme agité par ultrasons pendant 2 à 3 minutes, séchés sous flux d'azote sec et stockés dans le sas de la boîte à gant.

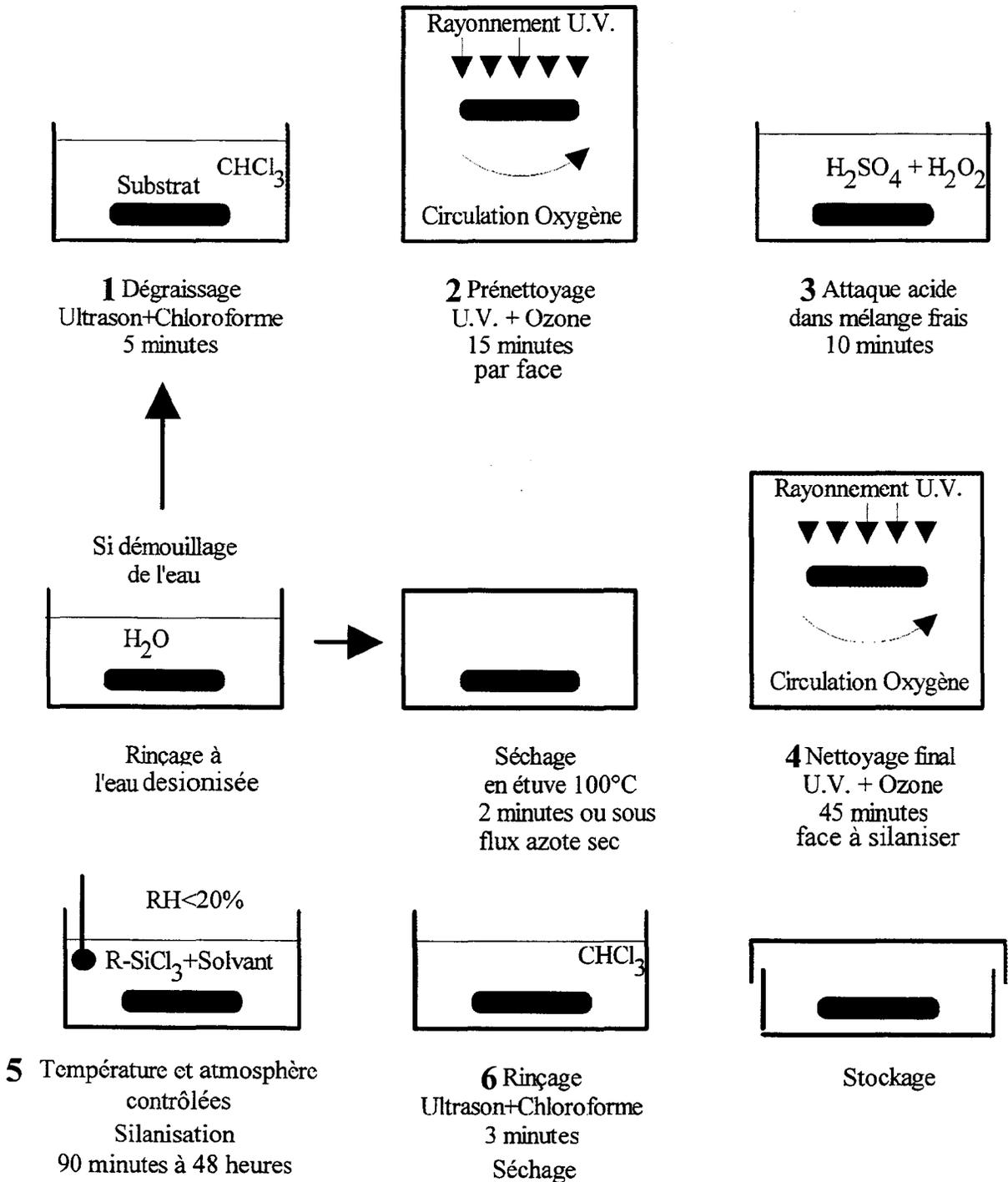


Figure II.1: Mode opératoire de la technique d'auto-assemblage (d'après [1]).

Ce mode opératoire peut subir quelques entorses selon les nécessités de l'expérience. En particulier, les cristaux ATR ne sont pas placés directement dans le bain de silanisation après le nettoyage photochimique (étape 4) car on mesure d'abord un spectre FTIR de référence du cristal avant de déposer la couche monomoléculaire. Cette mesure dure environ 5 heures (temps de purge du compartiment d'analyse et temps d'analyse) sous atmosphère d'azote sec. Cependant, les échantillons peuvent être stockés entre les étapes 4 et 5 pendant plus de 48 heures sous atmosphère d'azote sec et filtré (RH<20%, boîte à gant, tamis moléculaire) sans que cela nuise à la qualité du dépôt. Dans le cas des plaquettes de silicium destinées à la fabrication d'un transistor, le nettoyage Piranha étant trop agressif vis à vis des étapes technologiques déjà réalisées, la solution Piranha est diluée dans 10 volumes d'eau desionisée, mais comme nous le verrons au chapitre IV, cela ne nuit pas aux caractéristiques du dispositif.

Les molécules d'alkylsilane utilisées dans cette étude sont au nombre de trois:

La première molécule, l'octadecyltrichlorosilane (**Figure II.2**, OTS, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{17}\text{-SiCl}_3$), est une chaîne linéaire de dix-huit carbones. La température critique T_C en dessous de laquelle il faut maintenir le bain de silanisation pour obtenir une monocouche dense et bien ordonnée avec cette molécule (voir **Figure I.6**) est de 28°C .¹ L'alcane linéaire utilisé comme solvant est l'hexadécane et l'on travaille à des concentrations d'OTS de 10^{-3} M et à température ambiante ($T=20^\circ\text{C}$).^b Les films monomoléculaires réalisés sur silicium avec cette molécule ont déjà été étudié, que ce soit au niveau des caractéristiques structurales^{3,4,5,6} ou des caractéristiques électriques.⁷ Les monocouches d'OTS fabriquées dans les conditions exposées ci-dessus, subiront des recuits thermiques à différentes températures pour vérifier, par spectroscopie infrarouge et mesure d'angle de contact, leur résistance à des étapes technologiques (notamment un recuit à 170°C des résines électro-sensibles utilisées pour la lithographie). La variation des caractéristiques électriques en fonction de la température de recuit a été étudiée brièvement auparavant⁷ et donne une stabilité des caractéristiques électriques des monocouches jusqu'à 350°C environ sous atmosphère inerte (Hélium N55, $\text{O}_2 < 0.5$ ppm).

La deuxième molécule, le tetradecyl-1-enyl trichlorosilane (**Figure II.2**, TETS, $\text{CH=CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-SiCl}_3$), synthétisée à l'Institut Curie, est une chaîne linéaire de douze

^b température stable de la salle blanche

méthylènes terminée par un groupement ényle (-CH=CH₂). La température critique T_C en-dessous de laquelle il faut maintenir le bain de silanisation pour obtenir une monocouche dense et bien ordonnée avec cette molécule, que l'on assimile au niveau de la longueur à une chaîne linéaire saturée de quatorze carbones,⁸ se situe aux environs de 12 °C (voir **Figure I.6**). L'alcane linéaire utilisé comme solvant est l'hexane et l'on travaille à des concentrations de TETS de 10⁻² M et à une température de 7 à 8 °C.

Maoz et al.² ainsi que Wasserman et al.⁴ ont étudié la structure et la réactivité de molécules similaires (terminées par un groupe ényle, mais de longueur différente). Ils mettent en évidence l'intérêt de ces molécules, car leur terminaison ényle est facile à modifier, une fois la monocouche déposée sur son substrat, par des réactions de chimie organique simples telles que la bromation (-CH=CH₂→-CHBr-CH₂Br), l'oxydation (-CH=CH₂→-COOH), l'hydroboration (-CH=CH₂→-CH₂OH). Ces modifications de surface nous permettront par la suite, grâce à des réactions appropriées,⁸ d'attacher des fonctions intéressantes pour notre étude (molécules conjuguées, cycles aromatiques). Ce type de fonctionnalisation de monocouches de molécules saturées (chaînes alkyles) par des molécules insaturées (molécules conjuguées ou cycles aromatiques, riches en électrons π) permet de réaliser des assemblages moléculaires fortement anisotropes (**Figure II.3**), de type σ-π, qui devraient présenter une faible conductivité dans le sens perpendiculaire (σ_⊥) à la surface grâce aux chaînes alkyles saturées et une bonne conductivité (σ_∥) dans le plan du groupe fonctionnel terminal grâce aux électrons π.

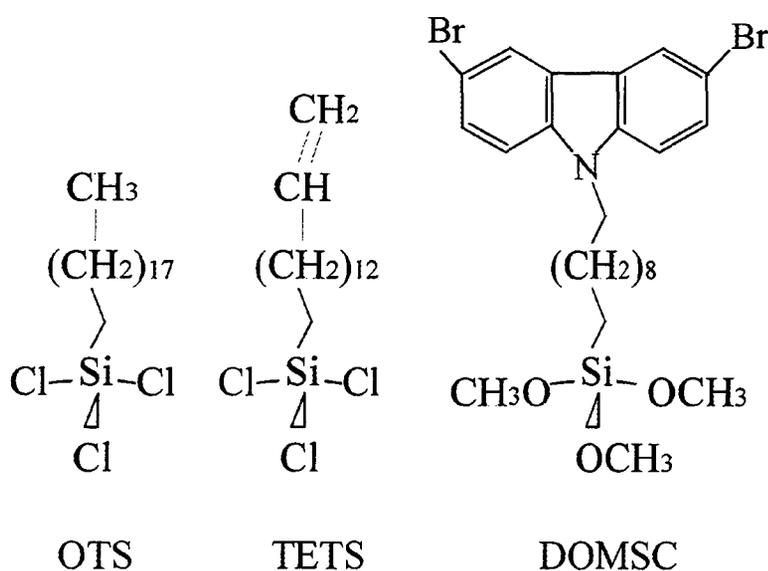


Figure II.2: Vue schématique des trois molécules utilisées (OTS, TETS, DOMSC).

Enfin la troisième molécule, le dibromo-N-octyltriméthoxysilane carbazole (DOMSC, **Figure II.2**), synthétisée par l'équipe de C. Chevrot à l'ESCOM[°] (Cergy-Pontoise), est une chaîne linéaire saturée (chaîne σ) de huit méthylènes, attachée à l'azote d'un groupement carbazole disubstitué par du brome (groupe hétérocyclique aromatique riche en électrons π). La tête réactive de la molécule est un triméthoxysilane, $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, pour des raisons de synthèse. Cette tête étant plus longue à hydrolyser¹⁰ que le trichlorosilane, le temps d'immersion dans la solution de silanisation sera de 48 heures¹¹ voire plus. Cette molécule permet de réaliser directement un assemblage moléculaire de type σ - π (**Figure II.3**) sans passer par des étapes de modification chimique de surface. La température critique T_C en dessous de laquelle il faut maintenir le bain de silanisation pour obtenir une monocouche dense et bien ordonnée avec cette molécule, que l'on assimile au niveau de la longueur à une chaîne de onze à douze carbones,⁸ se situe aux environs de 5 °C (voir **Figure I.6**). L'alcane linéaire utilisé comme solvant est l'hexane et l'on travaille à des concentrations de DOMSC de 10^{-2} M et à une température de 2 à 3 °C.

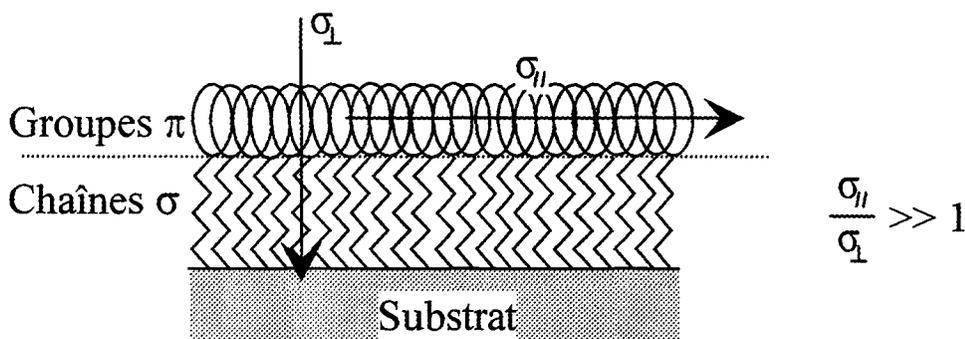


Figure II.3: Vue schématique d'un assemblage σ - π , et de l'anisotropie de conduction en résultant.

Les monocouches, une fois fabriquées, sont caractérisées au niveau structural et électrique. Les monocouches de la molécule terminée ényle (TETS) sont ensuite modifiées par voie chimique. Comme pour le greffage initial, chaque étape de la modification est caractérisée par des mesures d'angles de contact, de spectroscopie infrarouge, éventuellement de XPS et de réflectivité de rayons X et ensuite au niveau électrique (courant DC et AC, capacité, photocourant).

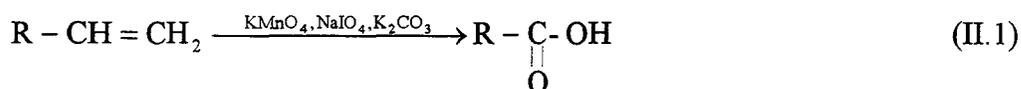
[°] Ecole Supérieure de Chimie Organique et Minérale

2. Modification chimique de la surface

Une fois la monocouche de TETS déposée sur l'échantillon (cristal ATR, plaquette de silicium, lame de verre), on transforme les terminaisons ényle en des fonctions brome (bromation), alcool (hydroboration) et acide carboxylique (oxydation). Les monocouches oxydées peuvent ensuite être modifiées par une réaction d'estérification ($-\text{COOH} + \text{HO-R} \leftrightarrow \text{COOR} + \text{H}_2\text{O}$, avec R un radical alkyle, alcène...) entre la fonction acide de la monocouche et la fonction alcool d'une molécule conjuguée ou cyclique aromatique. Les modifications de surface sont réalisées suivant le protocole expérimental utilisé par Wasserman et al.⁴ décrit ci-dessous.

Dans tous les cas, les manipulations sont faites sous hotte avec extraction d'air ou dans la boîte à gant, avec des gants et des lunettes de protection. Les produits chimiques sont à manipuler avec précautions et en ayant pris connaissance des dangers qu'ils représentent.

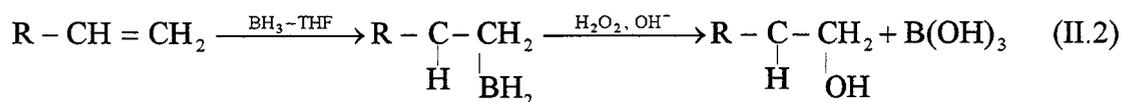
Pour l'oxydation (équation II.1), des solutions de garde de permanganate de potassium (KMnO_4 , 5 mM), de periodate de potassium (NaIO_4 , 195 mM) et de carbonate de potassium (K_2CO_3 , 18 mM) dans l'eau sont préparées. Les échantillons sont placés dans un mélange de sept volumes d'eau et de un volume de chacune de ces solutions de garde pour une durée de 24 heures. Après cette durée les échantillons sont rincés successivement dans du bisulfite de sodium (NaHSO_3 , 0.3 M), de l'eau desionisée, de l'acide chlorhydrique (HCl , 0.1 N) et de l'eau desionisée.



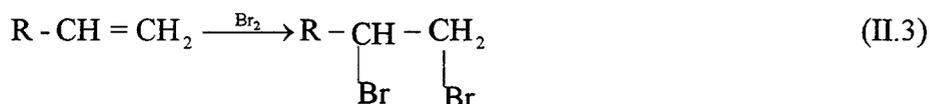
avec $\text{R} = (\text{CH}_2)_{12}$.

L'hydroboration (équation II.2) est réalisée sous atmosphère d'argon. Les échantillons sont placés dans une fiole scellée par un septum (membrane en caoutchouc), purgée sous argon pendant trente minutes. On ajoute une quantité de complexe de borane dans le tétrahydrofurane ($\text{BH}_3\text{-THF}$, 1M) suffisante pour recouvrir les échantillons. Après deux heures de réaction, le complexe est retiré, l'échantillon est rincé avec du THF, puis on remplace le

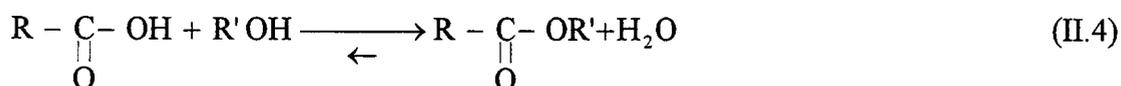
THF par une solution de peroxyde d'hydrogène à 30% et de soude décinormale (30% H₂O₂/0.1 N NaOH). Après trois minute, la fiole est ouverte et l'échantillon est rincé à l'eau desionisée et à l'alcool éthylique.



Pour la bromation, qui est une réaction d'addition électrophile^d (équation II.3) sur la double liaison, **des précautions doivent être prises car le brome est un composé toxique qui réagit très facilement avec les phospholipides constituant la membrane des cellules vivantes**. Une solution de garde de bisulfite de sodium (NaHSO₃ 0.3 M) est préparée pour neutraliser le brome après réaction. Les monocouches terminées ényle sont placées pendant deux heures dans une solution de brome dans le dichlorométhane à 2% par volume. Après réaction, les échantillons sont rincés avec du dichlorométhane et de l'éthanol.



Une fois ces modifications de surface effectuées, on peut attacher une molécule riche en électrons π sur la surface terminée acide (-COOH) par une réaction d'estérification (équation II.4). La réaction d'estérification produit l'ester qui nous intéresse et de l'eau.¹² Cette réaction est contrebalancée par une réaction d'hydrolyse qui tend à reformer l'alcool et l'acide. La réaction est donc équilibrée.¹² Avec un alcool primaire (fonction alcool sur un carbone attaché à un seul autre carbone) l'équilibre est atteint lorsque 66% de l'alcool est estérifié,¹² avec un alcool secondaire (fonction alcool sur un carbone attaché à deux autres carbonnes) l'équilibre est atteint lorsque 60% de l'alcool est estérifié¹² et finalement avec un alcool tertiaire l'équilibre est atteint lorsque 4 à 6% de l'alcool est estérifié.¹² Cet équilibre peut être déplacé en faveur de l'estérification en piégeant l'eau produite par la réaction, ou bien en utilisant un large excès d'alcool par rapport à l'acide.¹²



^d attaque d'un site portant une charge négative ou un dipôle (par exemple une double liaison) par une entité acceptrice d'électrons (électrophile, par exemple un halogène) ayant pour résultat l'accrochage de l'entité électrophile sur le site.

Nous utilisons trois alcools primaires différents dans notre étude: l'alcool benzylique, le pyrène méthanol et le all-trans rétinol (**Figure II.4**). Ces trois alcools sont des molécules conjuguées (le all-trans rétinol) ou des cycles aromatiques (le pyrène méthanol et l'alcool benzylique) riches en électrons π , d'encombrement stérique et de configuration (longiligne ou oblongue) différents. Pour déplacer l'équilibre en faveur de l'estérification (équation II.5), nous utilisons une molécule, le dicyclohexylcarbodiimide (DCCI), à **manipuler avec précautions en raison de sa forte toxicité**, qui se transforme en urée solide en piégeant l'eau. Nous procédons sous un flux d'azote sec afin de garantir un taux d'humidité faible lors de la réaction (boîte à gant, RH<20%).

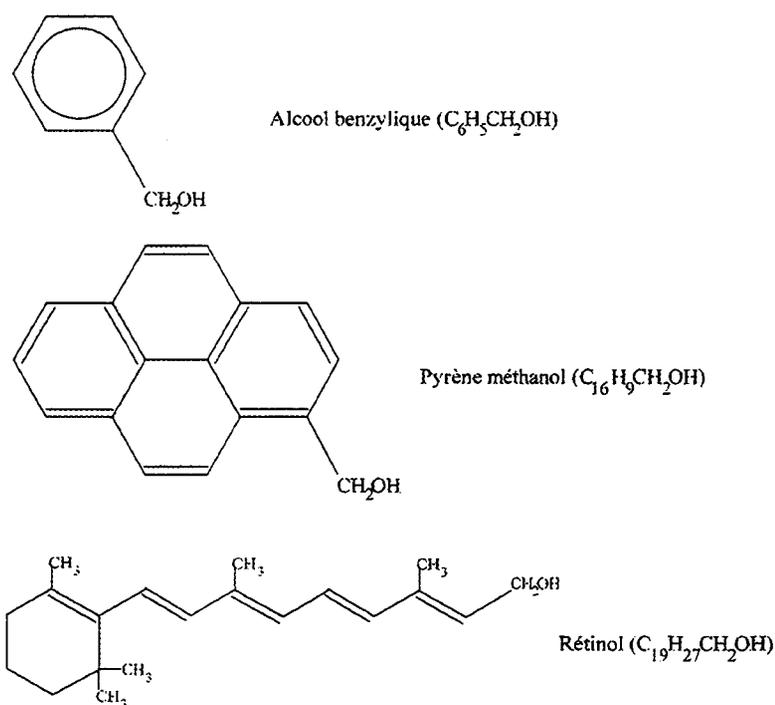


Figure II.4: Représentation plane des alcools utilisés dans notre étude.

L'alcool benzylique est utilisé pur, en quantité de 15 mL, auquel on ajoute 1 mL de DCCI pour piéger l'eau. Le rétinol, produit cristallin orange, est dissout en quantité de 50 mg (1.7×10^{-4} mole) dans 15 mL de xylène auquel on ajoute 1 mL de DCCI. Le all-trans rétinol est sensible à la lumière et à l'oxygène, il faut donc procéder sous azote et maintenir la solution de réaction dans l'obscurité ou dans un flacon en verre inactinique. Le pyrène méthanol, produit cristallin jaune clair, est dissout en quantité de 50 mg (2.15×10^{-4} mole) dans 15 mL de xylène auquel on ajoute 1 mL de DCCI. La quantité d'alcool utilisée dans la réaction d'estérification est en large excès (au minimum 10^{20} molécules) par rapport à la quantité de terminaisons acide

carboxylique présentes sur une plaquette de silicium de deux pouces de diamètre (environ 2.5×10^{15} terminaisons^e si on considère que le rendement de la réaction d'oxydation est de 100%). Les échantillons sont plongés dans la solution d'estérification, face avant tournée vers le fond du récipient (utilisation d'anneaux en Téflon qui maintiennent l'échantillon à quelques millimètres du fond) pour éviter le dépôt de cristaux d'urée sur la surface, pendant cent vingt heures à température ambiante. La solution d'estérification est renouvelée au bout d'environ soixante heures. Après réaction, les échantillons sont rincés dans deux bains successifs de chloroforme agités par ultrasons pendant cinq minutes, puis stockés sous azote dans le sas de la boîte à gant.

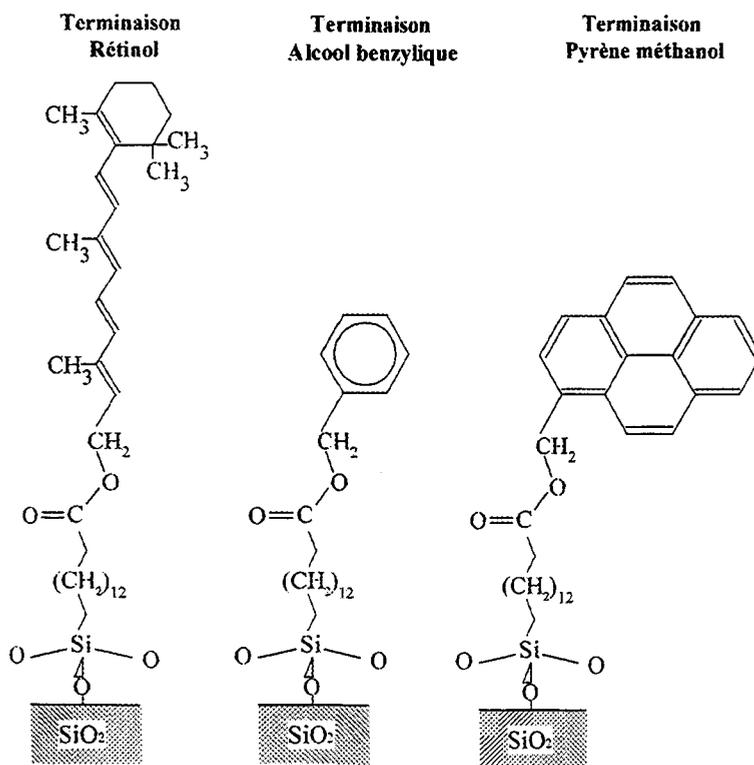
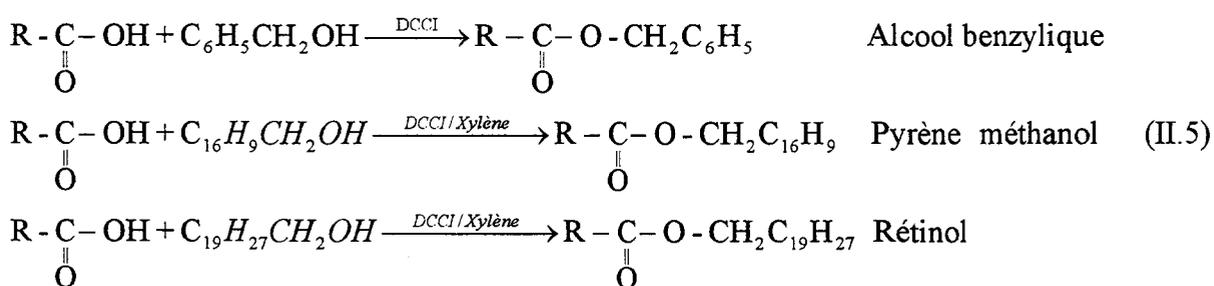


Figure II.5: Représentation schématique des trois assemblages moléculaire σ - π obtenus par la réaction d'estérification.

^e En supposant une densité de 5×10^{14} molécules/cm² pour la monocouche de TETS servant de précurseur.

Le résultat de la réaction d'estérification, un assemblage moléculaire de type σ - π (**Figure II.5**), peut être ensuite caractérisé par des mesures des caractéristiques structurales (angle de contact, spectroscopie infrarouge, réflectivité de rayons X...) et électriques (conductivité perpendiculaire et parallèle, photoconductivité...).

B. Caractérisation physique des monocouches auto-assemblées

En préambule, nous définirons le terme "dense et ordonné". Nous considérerons qu'une monocouche formée de domaines dont la longueur de cohérence est de l'ordre de 70 Å est une monocouche "dense et ordonnée". Du point de vue de la cristallographie ces monocouches sont cependant fortement désordonnées en comparaison de ce que l'on observe sur un cristal bidimensionnel. La convergence des résultats obtenus par divers moyens de caractérisations physiques et électriques nous permettra d'utiliser le terme "dense et ordonnée" même si d'un point de vue purement cristallographique l'affirmation est à utiliser avec précaution.

1. Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier

Les mesures des spectres infrarouges sont réalisées sur un spectroscope Perkin-Elmer Spectrum 2000 équipé d'un accessoire Spectratech à quatre miroirs condenseurs pour le mode ATR et d'un détecteur pyro-électrique DTGS (Sulfate de TriGlycine Deutééré). Le faisceau infrarouge peut être polarisé par un polariseur à grille en bromure d'argent avant d'arriver sur les miroirs de l'accessoire ATR (**Figure II.6**). Le compartiment d'analyse, ainsi que le compartiment optique et le détecteur, sont purgés par un flux d'azote sec, passé sur tamis moléculaire 0.3 Å. Après installation du cristal ATR, le compartiment d'analyse est purgé pendant deux à trois heures avant d'effectuer les mesures. Des spectres sont pris à intervalles réguliers pendant la purge pour suivre l'évolution du contenu en vapeur d'eau du compartiment d'analyse.

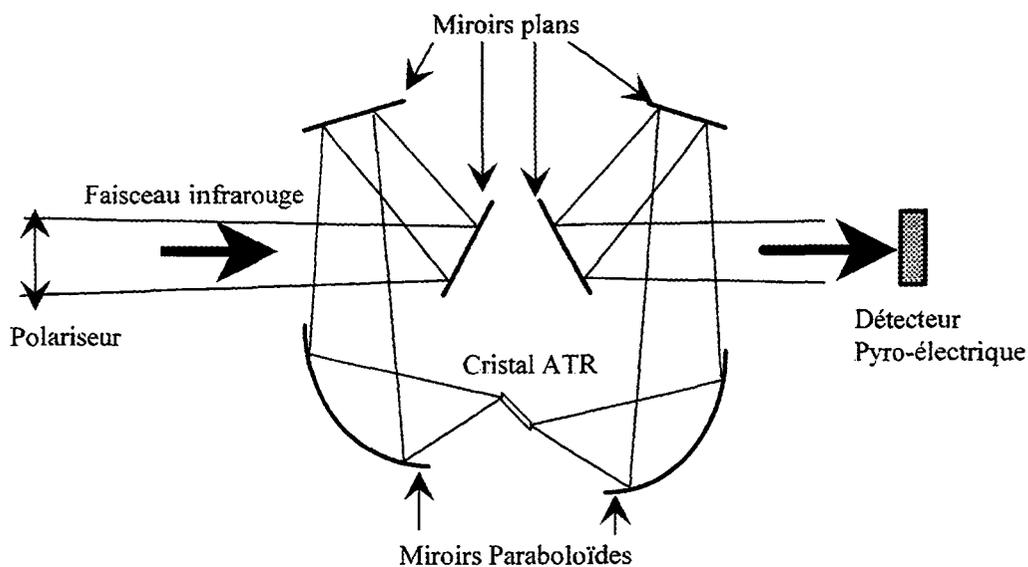


Figure II.6: Description schématique de l'accessoire ATR.

Le logiciel Spectrum pilote le spectroscope et permet d'effectuer diverses opérations mathématiques sur les spectres (soustraction d'une ligne de base, lissage des spectres, normalisation du spectre des échantillons par le spectre de référence, calcul d'aire de pic...). Les spectres de référence (cristal ATR sans la couche monomoléculaire) et des échantillons (cristal ATR avec la couche monomoléculaire) sont acquis à une résolution de 4 cm^{-1} avec un mode d'apodization "strong" et sont le résultat d'un moyennage d'au moins 200 balayages entre 4000 et 400 cm^{-1} . Le spectre infrarouge des couches monomoléculaires est obtenu par division du spectre d'échantillon par le spectre de référence. Eventuellement, un spectre du résidu de vapeur d'eau dans le compartiment d'analyse est obtenu par soustraction entre deux spectres pris à des temps de purge différents. Ce spectre de résidu, dont l'intensité est modulée par un coefficient multiplicateur, est ensuite soustrait aux spectres échantillons pour éliminer le plus possible les pics dus à la vapeur d'eau résiduelle.

Les échantillons sont mesurés après chaque étape (nettoyage de surface, silanisation, modification chimique) et les spectres obtenus sont analysés et comparés soit avec les résultats de publications antérieures, soit avec le spectre en phase liquide des produits utilisés dans la fabrication des assemblages moléculaires. Des spectres en polarisation s et p sont aussi mesurés, ce qui permet de calculer le rapport dichroïque et de remonter, dans une certaine mesure, au degré d'organisation du film (voir chapitre I, paragraphe C.1.a).

a) *Monocouche d'OTS*

Les spectres des monocouches d'OTS fabriquées dans les conditions exposées ci dessus (chapitre II, paragraphe A.1) présentent, dans la région 3000-2500 cm^{-1} , trois pics caractéristiques des moments dipolaires des groupes $-\text{CH}_2-$ et $-\text{CH}_3$. Par comparaison à des études antérieures très détaillées (voir chapitre I, paragraphe C.1.a, **Figure I.10** et **Figure I.13**, **Tableau I.1**) la position de ces pics (CH_3 : $\nu_a=2859 \text{ cm}^{-1}$, CH_2 $\nu_a=2918 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_s=2850 \text{ cm}^{-1}$, **Figure II.7**) est caractéristique d'une couche bien ordonnée, le pic de vibration symétrique du groupe CH_3 ($\nu_s=2872 \text{ cm}^{-1}$) n'est pas résolu sur ces spectres, mais on devine une légère bosse dans l'épaulement du pic anti-symétrique $(\text{CH}_2)_a$. Le rapport dichroïque est obtenu en faisant une décomposition du spectre par trois Lorentziennes (**Figure II.7**) sur les pics. Le rapport de l'intensité intégrée (aire de la Lorentzienne) du pic en polarisation s sur l'intensité intégrée du pic en polarisation p donne un rapport dichroïque de 1.04 ± 0.02 pour le pic symétrique $(\text{CH}_2)_s$ et de 1.06 ± 0.03 pour le pic anti-symétrique $(\text{CH}_2)_a$. *Ces valeurs correspondent à un assemblage "dense et ordonné" de molécules faisant un angle d'environ 10° par rapport à la normale à la surface* (voir chapitre I, paragraphe C.1.a, **Figure I.12**). Ces résultats permettent par ailleurs de montrer l'innocuité du délai (échantillon stocké sous azote sec) d'environ 5 heures séparant le nettoyage de la silanisation (étapes 4→5, voir chapitre II, paragraphe A.1) durant lequel est réalisé la mesure des spectres de référence.

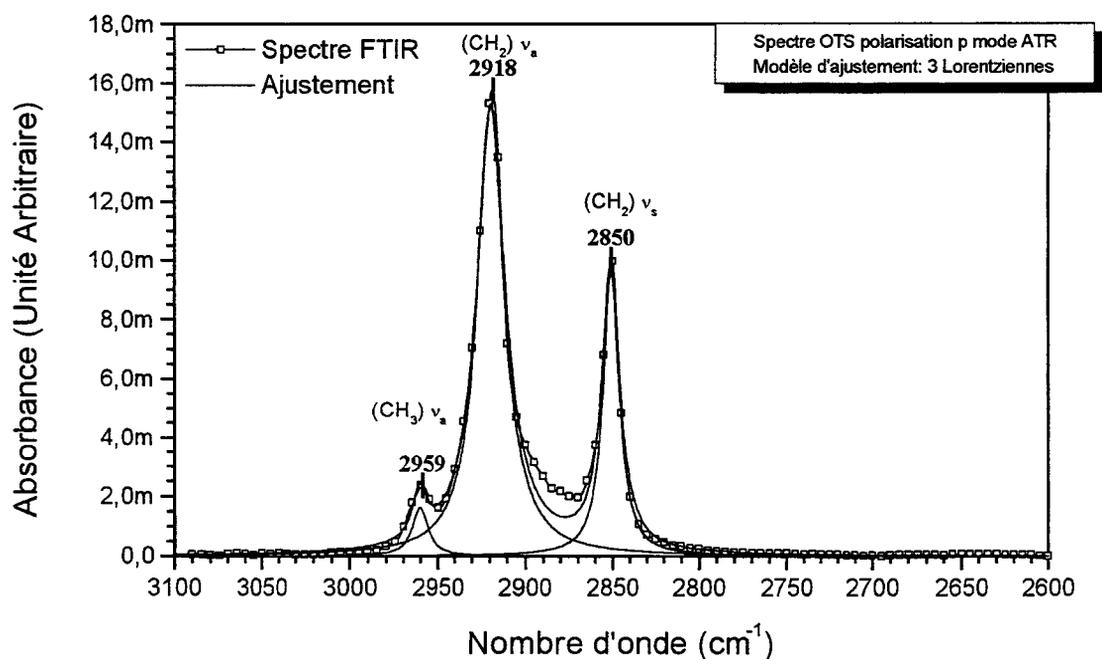
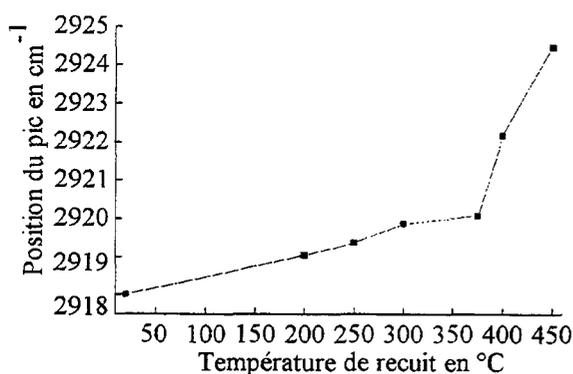
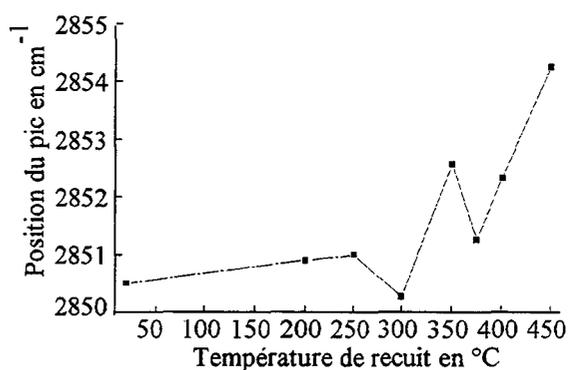


Figure II.7: Spectre FTIR d'une monocouche d'OTS en mode ATR en polarisation p.

Après avoir subi un recuit thermique jusqu'à des températures de 450°C sous ambiance inerte (hélium N55, $O_2 < 0.5$ ppm) pendant une demi-heure, la position des pics se décale vers les grands nombres d'ondes (**Figure II.8**) et le rapport dichroïque décroît (**Figure II.9**), preuve que du désordre apparaît dans la couche moléculaire (chapitre I, paragraphe C.1.a).¹³ Cependant, jusqu'à une température de l'ordre de 350 °C, à partir de laquelle l'évolution des pics vers les grands nombres d'ondes est brutale, la position des pics reste caractéristique d'une couche ordonnée (CH_2 $\nu_a < 2920$ cm^{-1} , $\nu_s < 2851$ cm^{-1}) et le rapport dichroïque n'évolue pas notablement. *Jusqu'à 350 °C, le film monomoléculaire reste donc "dense et ordonné", les molécules quasiment perpendiculaires à la surface*, comme cela sera aussi observé à partir de l'évolution de l'énergie de surface mesurée par la technique des angles de contacts (voir chapitre II, paragraphe B.4).



Evolution de la position du pic $\nu_a(CH_2)$ en fonction de la température de recuit.



Evolution de la position du pic $\nu_s(CH_2)$ en fonction de la température de recuit.

Figure II.8: Evolution de la position des pics $(CH_2)_a$ et $(CH_2)_s$ en fonction de la température de recuit (30 min. He).

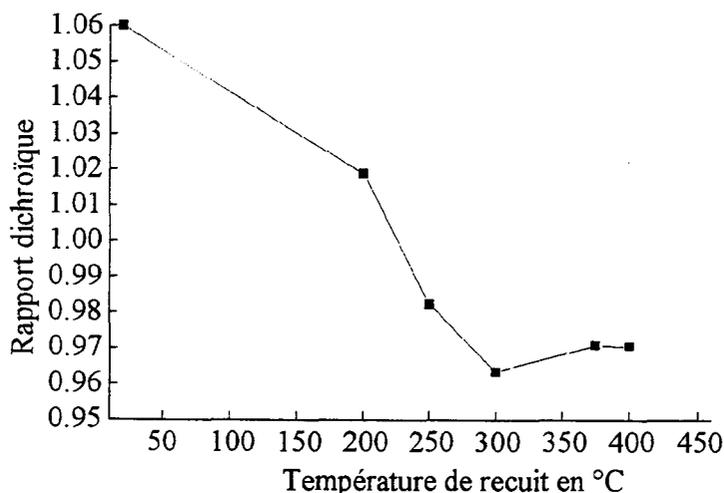


Figure II.9: Evolution du rapport dichroïque sur le pic $(CH_2)_a$ en fonction de la température de recuit (30 min. He).

b) Monocouche de TETS

Les spectres des monocouches de TETS fabriquées dans les conditions exposées ci-dessus présentent, dans la région 3100-2800 cm^{-1} (Figure II.10), quatre pics caractéristiques des moments dipolaires des groupes $-\text{CH}_2-$ ($\nu_a=2922\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_s=2851\pm 1 \text{ cm}^{-1}$) et $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ($\nu_s=2981\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_s=3083\pm 1 \text{ cm}^{-1}$) légèrement décalés par rapport à ce que trouve Allara et al.¹⁴ ($\nu_a=2920 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_s=2851 \text{ cm}^{-1}$) et $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ($\nu_s=2980 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_s=3086 \text{ cm}^{-1}$) dans le cas d'acides gras terminés ényle adsorbés sur aluminium. On trouve aussi dans la région 1800-1000 cm^{-1} (Figure II.11) des pics caractéristiques¹⁴ de la liaison C=C (étirement $\nu=1643\pm 2 \text{ cm}^{-1}$) et de la liaison CH_2-CH_2 (déformation $\nu=1467\pm 1 \text{ cm}^{-1}$) ainsi que de nombreux pics dans la région de 1200-1000 cm^{-1} dus aux modes de vibrations de la liaison siloxane (Si-O-Si), à l'oxyde natif du silicium et aux modes de vibration des groupes silanols (Si-OH).¹⁵ La position des pics du groupe $-\text{CH}_2-$ (Figure II.10), bien que légèrement décalée vers les grands nombres d'ondes par rapport à une monocouche d'OTS réalisée dans des conditions équivalentes (Figure II.7), est toujours caractéristique d'une couche compacte et bien ordonnée. En ajustant les pics en polarisation s et p par des Lorentziennes, on calcule un rapport dichroïque pour le pic $(\text{CH}_2)_s$, égal à 0.994 ± 0.070 et pour le pic $(\text{CH}_2)_a$ égal à 1.002 ± 0.090 . Les barres d'erreurs sont assez larges, mais ces valeurs sont caractéristiques d'une inclinaison des molécules dans la monocouche d'environ 10° à 20° par rapport à la normale à la surface (voir chapitre I, paragraphe C.1.a, Figure I.12).

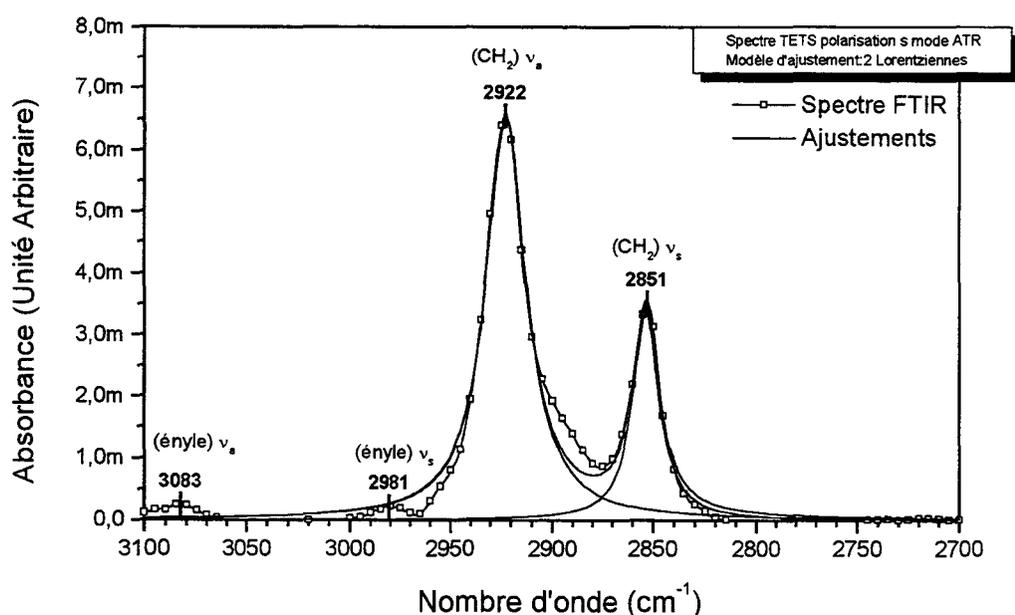


Figure II.10: Région 3100-2700 cm^{-1} du spectre FTIR d'une monocouche de TETS.

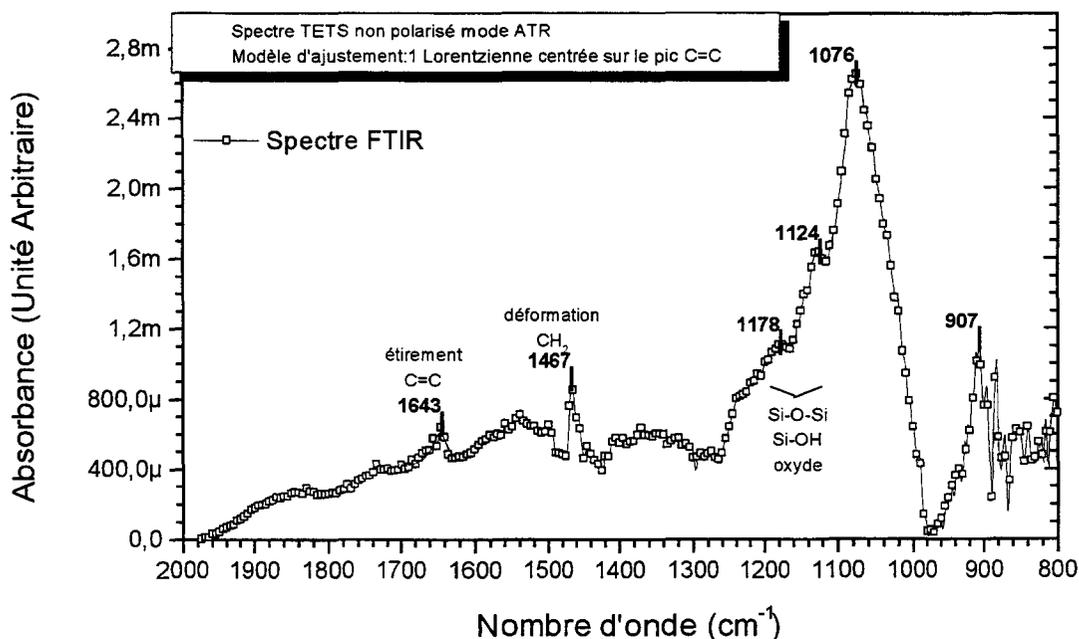


Figure II.11: Région 2000-800 cm^{-1} du spectre FTIR d'une monocouche de TETS en mode ATR non polarisé.

Le pic centré sur 1643 cm^{-1} (étirement C=C), bien que d'intensité faible, permettra de faire une estimation du rendement de la réaction d'oxydation ($-\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow -\text{COOH}$, équation II.1) en mesurant l'aire de ce pic avant et après réaction comme nous le verrons plus tard.

c) Monocouche de DOMSC

Aucun résultat n'est publié dans la littérature à propos de monocouches réalisées avec cette molécule, nous comparerons donc les spectres des monocouches avec les spectres de la molécule en solution dans du tétrachlorure de carbone. Les spectres des monocouches de DOMSC (**Figure II.12**) présentent les pics caractéristiques (en particulier $\nu = 1592 \text{ cm}^{-1}$, 1473 cm^{-1} , 1438 cm^{-1} , 1378 cm^{-1} , 1349 cm^{-1} , 1289 cm^{-1} , les autres pics étant masqués par le pic intense dû à l'oxyde de silicium ($1200\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$) du cristal ATR et par l'absorption du silicium en dessous de 1000 cm^{-1}) de la molécule en solution (**Figure II.13**) dans du tétrachlorure de carbone, avec un décalage plus ou moins prononcé vers les petits nombres d'onde. Ce décalage (jusqu'à 4 cm^{-1} pour CH_2), similaire à celui qui est observé sur

des monocouches d'acides gras linéaires (**Tableau I.1**) nous incite à penser que les monocouches de DOMSC sont relativement "denses et compactes". Un autre critère confirme l'hypothèse que cette monocouche est "dense". En effet, la molécule contient une chaîne alkyle de 8 carbones de long, dont on observe les pics associés (vibrations CH_2 : $\nu_a=2928\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_s=2850\pm 1 \text{ cm}^{-1}$) dans le spectre (**Figure II.12**). Il est donc possible en calculant l'aire de ces pics et en la comparant à un film monomoléculaire de chaînes alkyles de densité connue, par exemple une monocouche d'OTS (**Figure II.7**, 20 \AA^2 par molécule), de connaître l'aire occupée par chaque molécule de DOMSC. On obtient ainsi, en se basant sur l'aire du pic $(\text{CH}_2)_s$ à 2850 cm^{-1} , une aire par molécule de DOMSC de 57.4 \AA^2 et en se basant sur l'aire du pic $(\text{CH}_2)_a$ à 2928 cm^{-1} , une aire par molécule de 46 \AA^2 . Ces valeurs sont assez proche de la valeur de 39.8 \AA^2 par molécule de DOMSC obtenue après optimisation de géométrie par calcul (modèle AM1) avec le logiciel MOPAC 6.0. *Nous pouvons donc penser, au vu de ces résultats que la monocouche est "dense et compacte"*. Les mesures électriques, en transport parallèle et perpendiculaire (Chapitre III) viendront confirmer cette observation.

Le calcul du rapport dichroïque, par ajustement d'une Lorentzienne sur le pic $(\text{CH}_2)_s$ à 2850 cm^{-1} en polarisation s et p donne une valeur de 0.89. Cela signifie que la molécule fait un angle d'environ 30° avec la normale¹⁶ à la surface (chapitre I, paragraphe C.1.a., **Figure I.12**). Cependant cette valeur est donnée en se basant sur le tableau de correspondance angle-rapport dichroïque établi pour une chaîne alkyle. Il faut donc rester très prudent dans l'interprétation de cette valeur. Un calcul d'optimisation de la (modèle AM1) géométrie de la molécule sous MOPAC 6.0 (minimisation de l'énergie de la molécule) fait apparaître un angle important (supérieur à 10°) entre la direction de la chaîne alkyle et le plan dans lequel se trouve le groupement dibromo carbazole (**Figure II.14**) ainsi qu'un défaut gauche sur le dernier carbone de la chaîne. Une telle géométrie peut expliquer que l'obtention d'une monocouche "dense" nécessite une certaine inclinaison de la molécule par rapport à la normale pour optimiser les interactions de Van der Waals entre chaînes.

L'affectation des pics dans la bande $2000\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$ à un mode de vibration d'une liaison donnée est difficile. On peut cependant distinguer un pic à 1092 cm^{-1} (en solution) qui est caractéristique des liaisons Si-O-R, avec $\text{R} = \text{CH}_3$ dans notre cas.¹⁷ De même les pics à 1473 cm^{-1} et à 1439 cm^{-1} peuvent être attribués à la valence C=C du groupe carbazole, et le pic à 1349 cm^{-1} peut être affecté à la valence C-N.¹⁷

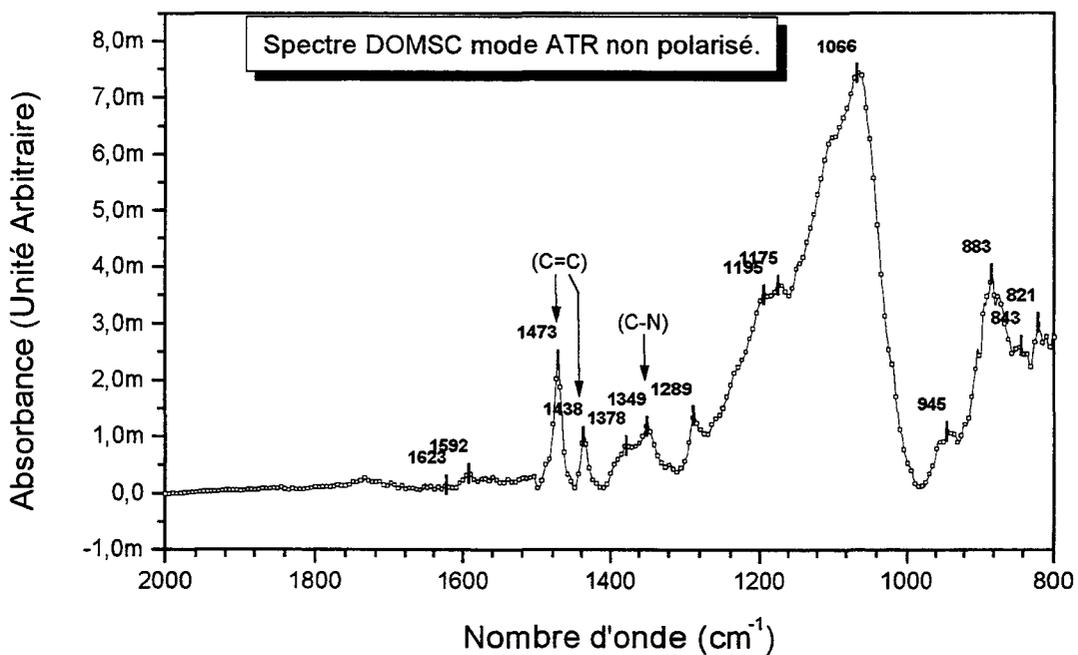
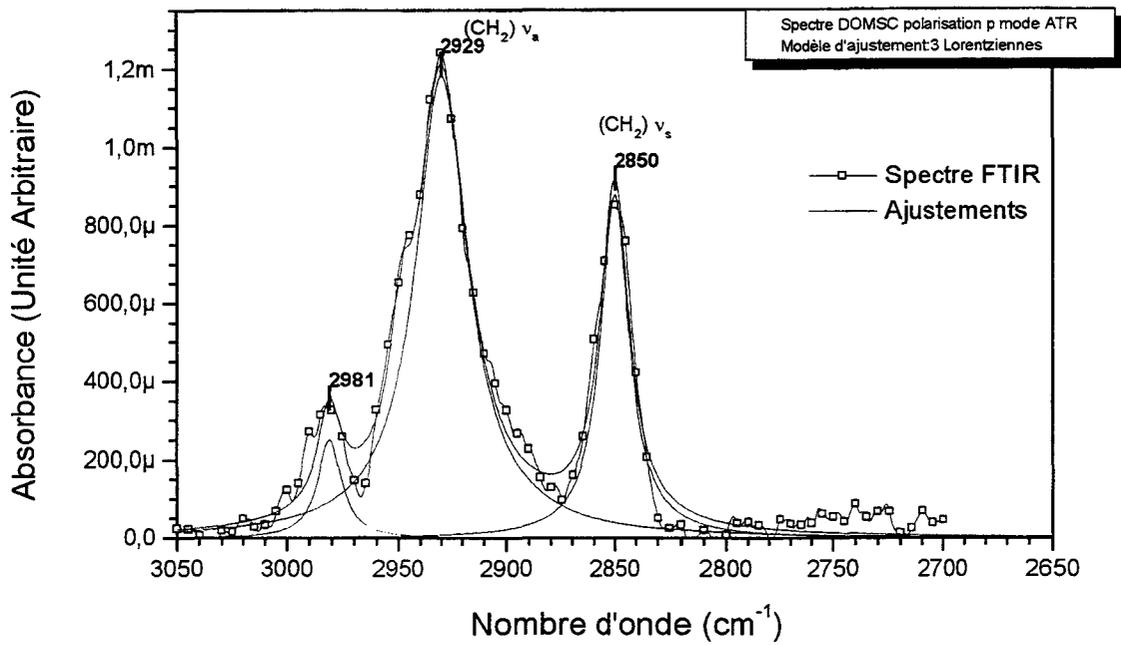


Figure II.12: Spectre de la monocouche de DOMSC en mode ATR polarisé p et non polarisé.

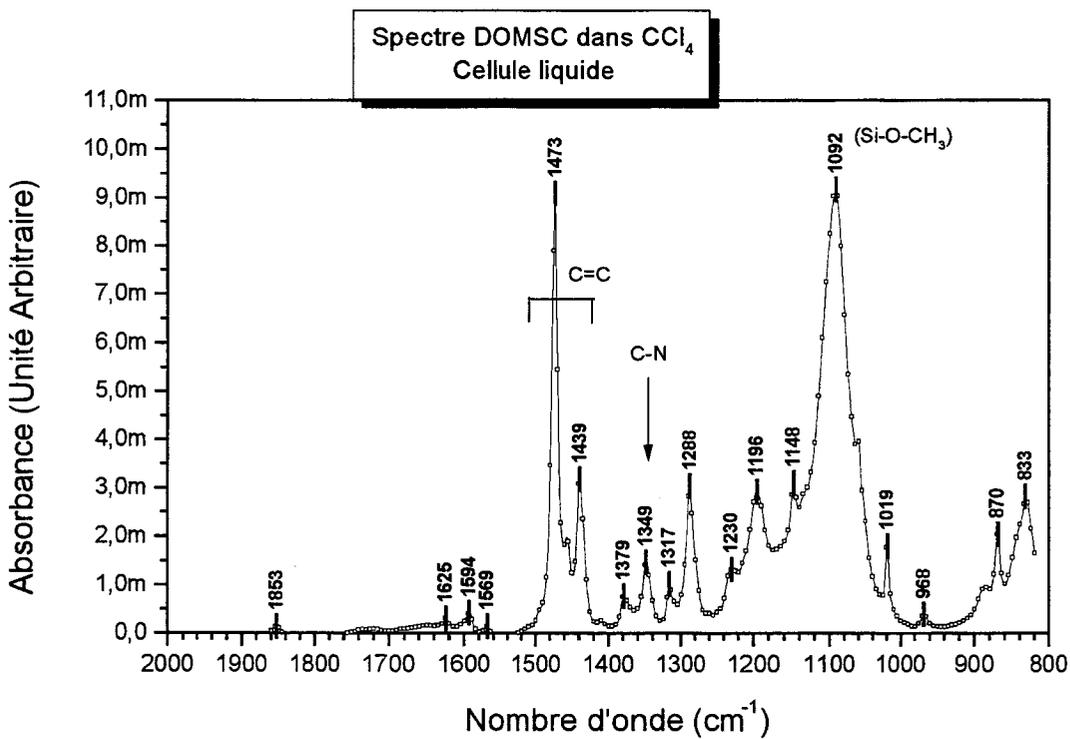
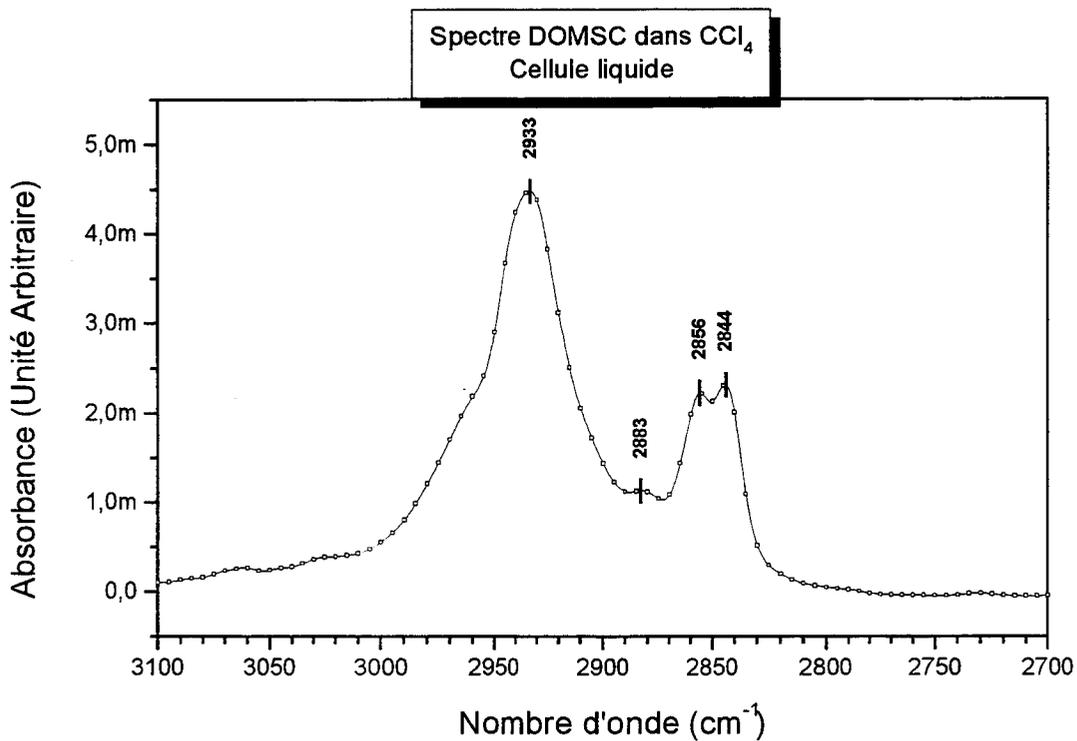


Figure II.13: Spectre de la molécule DOMSC en solution dans CCl_4 .

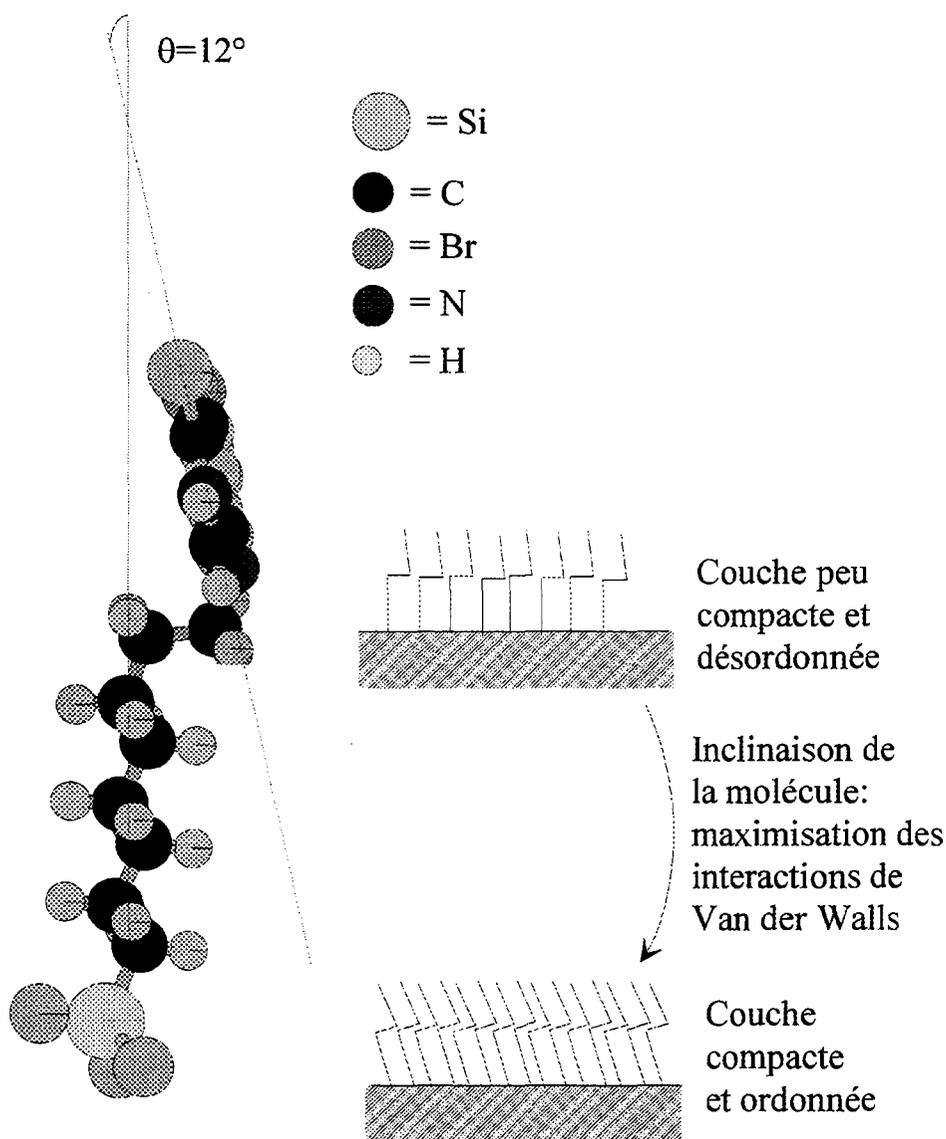


Figure II.14: Vue de la conformation de la molécule DOMSC optimisée par MOPAC 6.0.

d) Monocouches modifiées par voie chimique

Les modifications chimiques de surface peuvent aussi être caractérisées par spectroscopie infrarouge en mode ATR. Dans notre étude nous nous attacherons essentiellement à l'oxydation et à l'estérification (équations II.1 et II.4), étapes pour réaliser un assemblage σ - π (voir chapitre II, paragraphe A.2).

Le rendement de la réaction d'oxydation (équation II.1) peut être estimé en mesurant, pour la monocouche de TETS, l'intensité intégrée du pic de vibration de la liaison C=C en

étirement (1643 cm^{-1}) avant et après (**Figure II.15**) la modification. L'intensité du pic (C=C) décroît fortement, deux pics (C=O) apparaissent témoignant de la transformation. Une règle de trois permet d'obtenir, à partir des ajustements par des Lorentziennes *un taux de terminaisons ényles modifiées en COOH d'environ 77%*, valeur proche de celle obtenue par Wasserman et al.⁴ par des mesures d'angles de contact. Cette valeur sera d'ailleurs confirmée par nos mesures d'énergies de surface (chapitre II, paragraphe B.4).

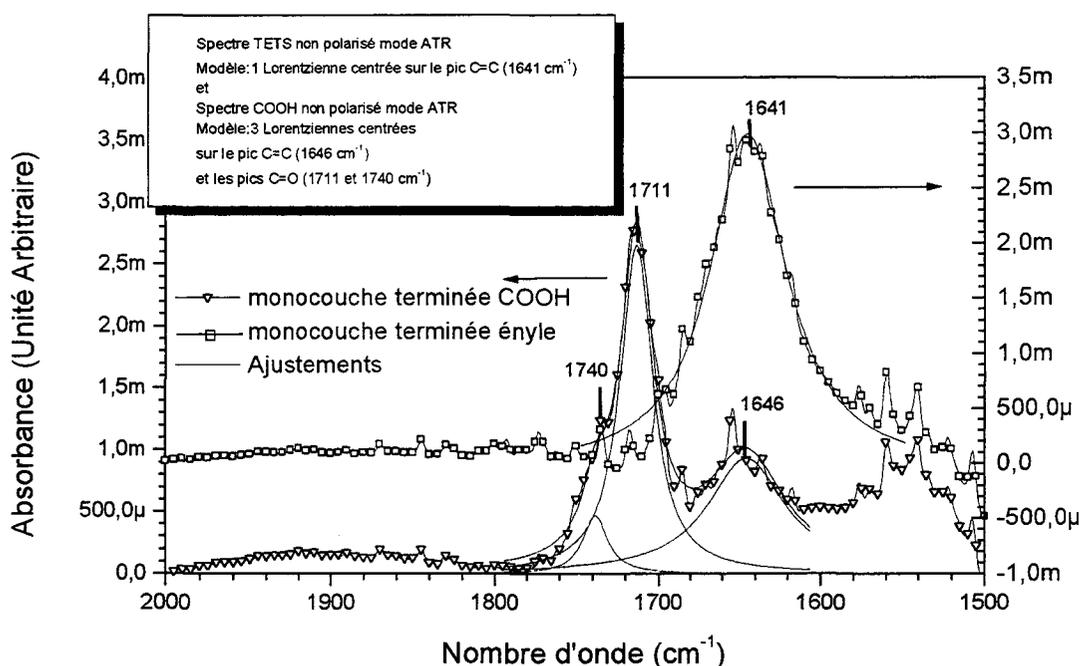


Figure II.15: Pics C=C (1641 cm^{-1}) et C=O (1740 cm^{-1} et 1711 cm^{-1}) ajustés par des Lorentziennes avant et après la réaction d'oxydation.

Après oxydation, la position des pics associés au groupe $-\text{CH}_2-$ ($\nu_a=2925\pm 1\text{ cm}^{-1}$ et $\nu_s=2851\pm 1\text{ cm}^{-1}$) ainsi que les valeurs de rapport dichroïque (0.963 ± 0.08 pour $(\text{CH}_2)_s$ et 1.07 ± 0.03 pour $(\text{CH}_2)_a$) à comparer avec les valeurs obtenues pour la monocouche de TETS ($\nu_a=2922\pm 1\text{ cm}^{-1}$ et $\nu_s=2851\pm 1\text{ cm}^{-1}$ et un rapport dichroïque égal à 0.994 ± 0.070 pour $(\text{CH}_2)_s$ et à 1.02 ± 0.090 pour $(\text{CH}_2)_a$) montrent que *la réaction d'oxydation affecte peu l'ordre structural dans la monocouche ni l'angle que forme la molécule par rapport à la normale au substrat*. Les mesures électriques en transport perpendiculaire confirment cette observation comme nous le verrons au chapitre III.

La position du pic de vibration en étirement de la liaison carboxylique C=O (ici $\approx 1711 \text{ cm}^{-1}$) est sensible¹⁵ à l'environnement moléculaire. Deux pics distincts sont habituellement observés dans les spectres d'acides carboxyliques en solution dans un milieu non polaire, l'un correspondant aux monomères et l'autre correspondant aux dimères liés par l'interaction hydrogène. L'arrangement latéral de ces dimères donne une réponse à plus haute fréquence qu'un arrangement face à face, qui lui donne une réponse centrée entre 1699 et 1707 cm^{-1} . Le pic centré sur 1711 cm^{-1} peut donc être attribué aux groupes -COOH voisins l'un de l'autre interagissant entre eux par les interactions hydrogènes, tandis que l'épaule à 1740 cm^{-1} est attribué à des groupements -COOH isolés.¹⁵ Cette sensibilité à l'environnement moléculaire nous permettra par ailleurs de vérifier si la réaction d'estérification s'est bien déroulée, en observant le déplacement du pic à environ 1711 cm^{-1} vers $1750\text{-}1735 \text{ cm}^{-1}$ après estérification, position attribuée à la liaison carboxyle d'un ester.¹⁵

Après la réaction d'estérification (équation II.5, chapitre II, paragraphe A.2), d'une durée de 120 heures, les cristaux ATR sont de nouveau analysés en spectroscopie infrarouge. Le point remarquable des spectres obtenus avec les trois alcools utilisés, est le déplacement sensible (**Figure II.16**) du pic de la liaison carboxyle vers 1727 cm^{-1} pour la molécule conjuguée (le rétinol) et vers 1735 cm^{-1} pour les molécules aromatiques (alcool benzylique et pyrène méthanol), ainsi que la présence de nouveaux pics par rapport au spectre de la monocouche terminée par le groupement carboxylique. Sur le spectre (**Figure II.16**) de la monocouche modifiée par le rétinol, la présence d'un pic intense à 1642 cm^{-1} (vibration en étirement de la liaison C=C conjuguée) est une preuve supplémentaire que du rétinol a été attaché sur la monocouche oxydée. La position des pics associés au groupe -CH₂- ($\nu_a=2926\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_s=2851\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ quelque soit l'alcool utilisé) ainsi que les valeurs de rapport dichroïque (1.01 ± 0.02 pour (CH₂)_s et 1.07 ± 0.02 pour (CH₂)_a) *permettent d'affirmer que la réaction d'estérification n'introduit pas de désordre au sein de la monocouche d'alkyltrichlorosilane précurseur.*

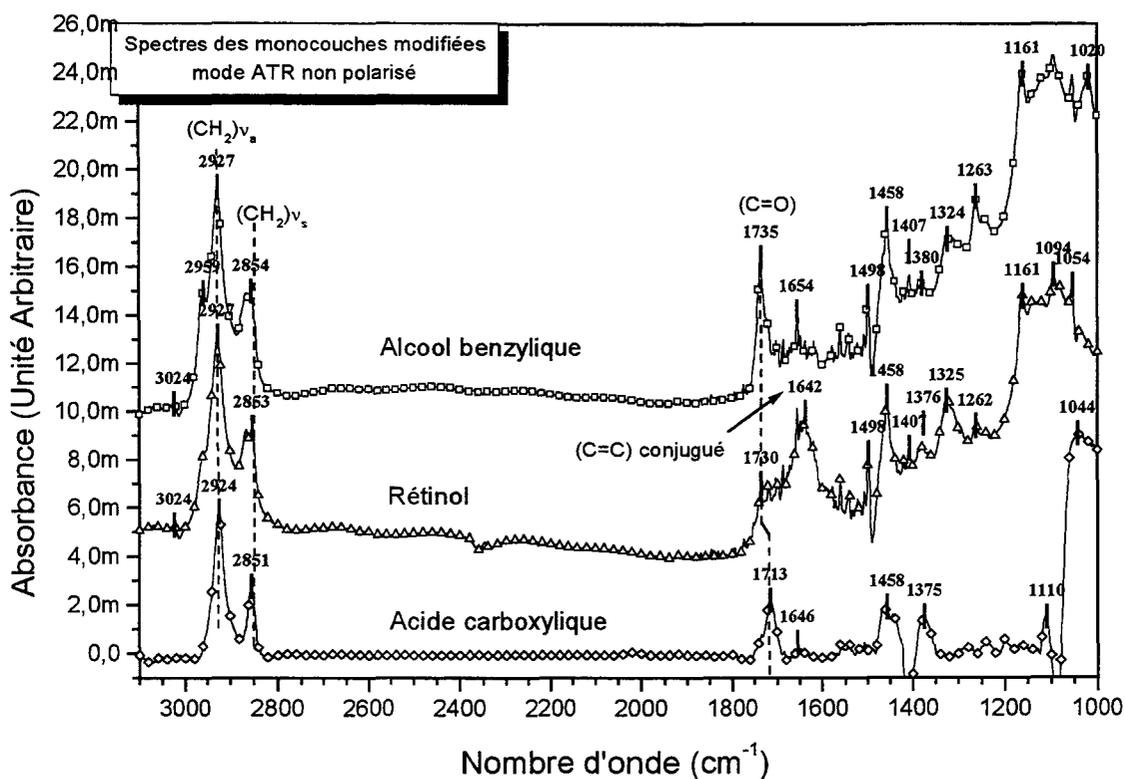


Figure II.16: Spectre infrarouge en mode ATR non polarisé des monocouches fonctionnalisées par un groupement π lors d'une réaction d'esterification.

2. Ellipsométrie

Les mesures d'ellipsométrie sont réalisées à l'institut Curie sur un ellipsomètre de marque MOS équipé d'une source laser mono-longueur d'onde à $\lambda=632.8$ nm. L'angle d'incidence du faisceau est de 70° . L'analyse est réalisée sur des substrats de silicium recouverts de leur oxyde natif. Un substrat non silanisé sert de référence pour déterminer l'épaisseur d'oxyde. Nous utilisons un modèle à deux couches plus le substrat pour l'analyse, la première couche étant l'oxyde natif d'épaisseur fixée à 16 Å d'après l'échantillon de référence. L'indice optique de la monocouche organique est fixé à $n=1.5$, valeur communément admise pour des monocouches de chaînes alkyles.¹⁸ Cinq échantillons (terminés ényle, acide carboxylique, pyrène méthanol, alcool benzylique et rétinol) sont analysés. Les valeurs obtenues sont comparées (Figure II.17) avec les valeurs théoriques calculées en considérant que les molécules sont en configuration étendue (all-trans) et perpendiculaires au substrat. Les épaisseurs mesurées sont surestimées d'au moins trois ou quatre Angströms sauf pour la monocouche terminée ényle dont l'épaisseur mesurée est inférieure de 3 Å à l'épaisseur

théorique. Ces différences restent cependant dans une marge d'erreur acceptable et peuvent s'expliquer par des petites variations de l'épaisseur d'oxyde natif d'un substrat à l'autre, ainsi que par une estimation trop grossière de l'indice optique de la monocouche, notamment dans le cas des monocouches terminées par les groupes conjugués ou aromatiques car leurs moments dipolaires peuvent modifier cet indice. Une manière de contourner ce problème est de coupler les mesures d'ellipsométrie avec les mesures de capacités par unité de surface (C en $\mu\text{F}/\text{cm}^2$) de la monocouche (Chapitre III). En effet en utilisant l'hypothèse que l'indice optique n est égal à la racine de la permittivité relative ϵ_r et en couplant (équation II.6) les valeurs de capacité avec le produit nd donné par l'ellipsométrie, nous pouvons obtenir une valeur relativement fiable de l'indice optique (n), de la constante diélectrique (ϵ_r) et de l'épaisseur (d) (Figure II.17) de la monocouche. *Cette méthode donne des épaisseurs très proches des valeurs théoriques ce qui confirme conformément à notre discussion de la littérature (chapitre I, paragraphe C.b) la forte compacité des monocouches.*

$$\begin{cases} C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} \\ K = nd = \sqrt{\epsilon_r} d \end{cases} \Rightarrow d = \sqrt[3]{\frac{\epsilon_0 K^2}{C}} \quad (\text{II.6})$$

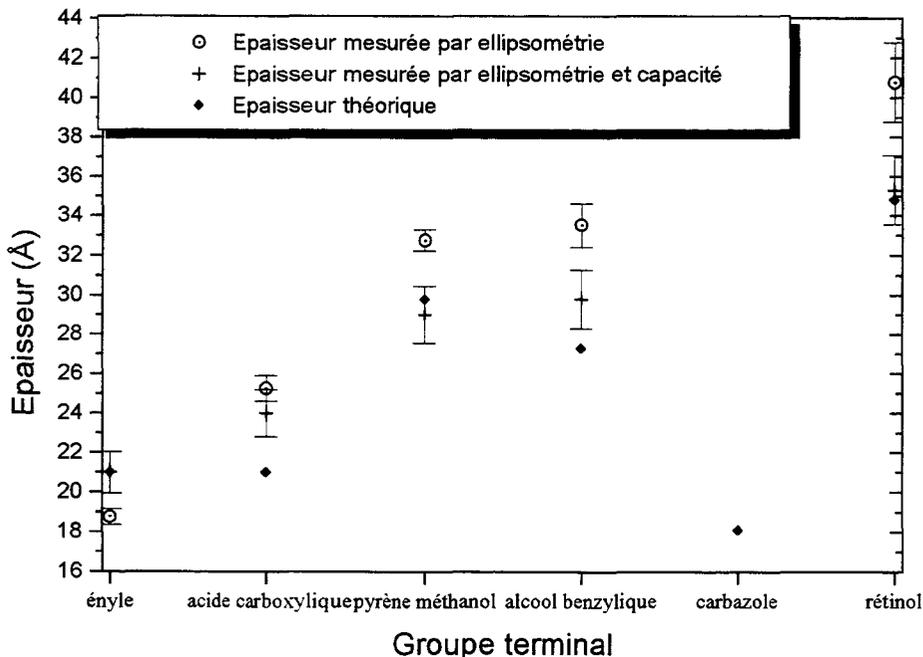


Figure II.17: Comparaison entre les épaisseurs mesurées par ellipsométrie par le couplage ellipsométrie-capacité et les valeurs théoriques.

Les mesures de capacités seront détaillées dans le chapitre III.

3. Réflectivité des rayons X

Les mesures de réflectivité de rayons X ont été réalisées par J.M. Gay au Centre de Recherche sur les Mécanismes de la Croissance Cristalline à Marseille. Les courbes de réflectivité spéculaire (**Figure II.18**) ont été mesurées sur un spectromètre trois axes avec monochromateur et analyseur Ge<111> plans à la longueur d'onde de 1.5405 Å (raie $\text{CuK}_{\alpha 1}$).

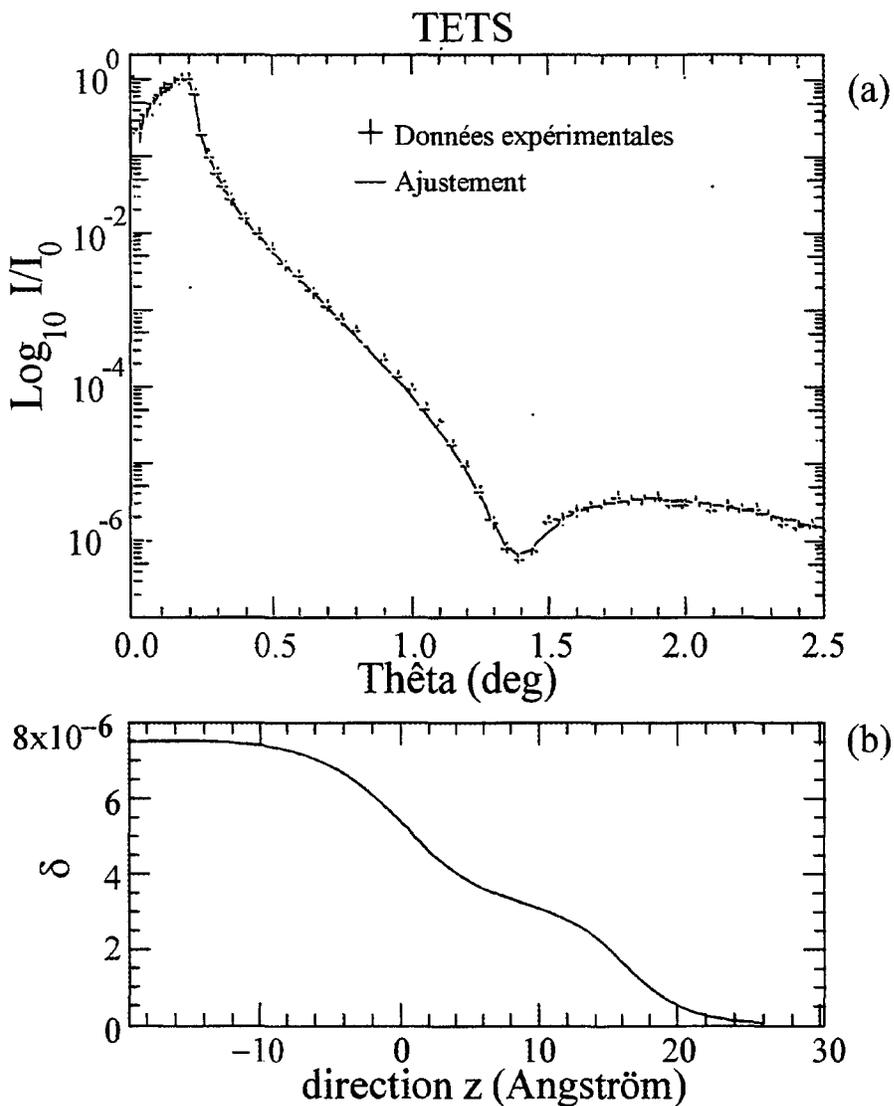


Figure II.18: (a) Exemple de signal de réflectivité des rayons X et de l'ajustement réalisé: couche monomoléculaire terminée ényle (TETS), (b) Densité électronique résultant de l'ajustement (modèle à une couche).

Etant donné la brillance limitée de ce genre de source, la tête greffante (Si-O) n'est pas prise en compte dans les ajustements calculés d'après les courbes¹⁹ et il faut donc ajouter 2.9 Å à ces longueurs pour obtenir l'épaisseur de la monocouche. Le calcul des épaisseurs (voir chapitre I, paragraphe C.1.c) d'après le minimum de réflectivité q_{\min} , et en tenant compte des effets de la réfraction ($d(q_{\min}^2 - q_c^2)^{1/2} = \pi$)¹⁹ avec $q_c = 0.02847 \text{ \AA}^{-1}$ (l'angle critique vaut 0.2° pour le silicium) donne des valeurs cohérentes avec les valeurs théoriques et avec les valeurs mesurées par le couplage ellipsométrie-capacité (**Figure II.19**).

Cependant la valeur obtenue pour la monocouche de DOMSC (25.6 Å) est beaucoup plus élevée que la valeur théorique calculée par MOPAC 6.0 (19.8 Å) obtenue sur la molécule représentée **Figure II.14**. Nous n'avons pas d'explication satisfaisante à ce jour.

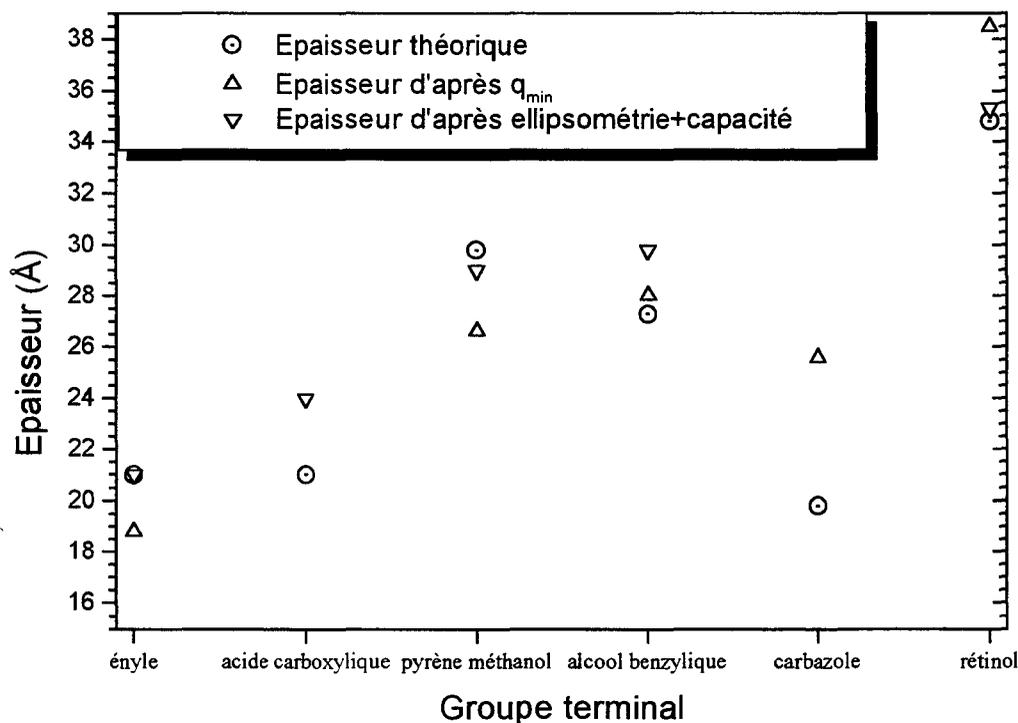


Figure II.19: Comparaison entre les épaisseurs moyennes mesurées par réflectivité des rayons X d'après q_{\min} , les épaisseurs moyennes calculées par le couplage ellipsométrie-capacité et les valeurs théoriques.

Les ajustements sur les courbes de réflectivité (**Figure II.18**) des rayons X (voir chapitre I, paragraphe C.1.c) sont effectués avec un modèle à une couche¹⁹ sauf pour la terminaison rétinol qui nécessite un modèle à deux, voire trois, couches. Les résultats obtenus

(Figure II.20) s'accordent bien avec les valeurs obtenues par le calcul au minimum de réflectivité. Les valeurs de largeur d'interfaces monocouche/air (Figure II.20, représentées par les barres d'erreurs) obtenues pour les molécules non modifiées (TETS et DOMSC) sont comparables avec celles obtenues par Tidswell et al.¹⁹ sur des couches monomoléculaires auto-assemblées de molécules d'alkylsilanes (voir Tableau I.2) alors que les valeurs obtenues sur les esters sont plus élevées. Cette valeur plus élevée peut s'expliquer par le fait que ces groupements fonctionnels (pyrène, benzène, rétinol), de par leur forme et leur taille plus volumineuse, augmentent la rugosité de l'interface monocouche/air, donc la largeur d'interface obtenue d'après les courbes de réflectivité de rayons X. De plus, le rendement des réactions d'oxydation et d'estérification n'étant pas total (environ 77 %, voir chapitre II, paragraphe B.1.d), il se peut que certaines zones de la monocouche ne comportent pas de groupement fonctionnel ce qui augmente aussi la rugosité de l'interface.

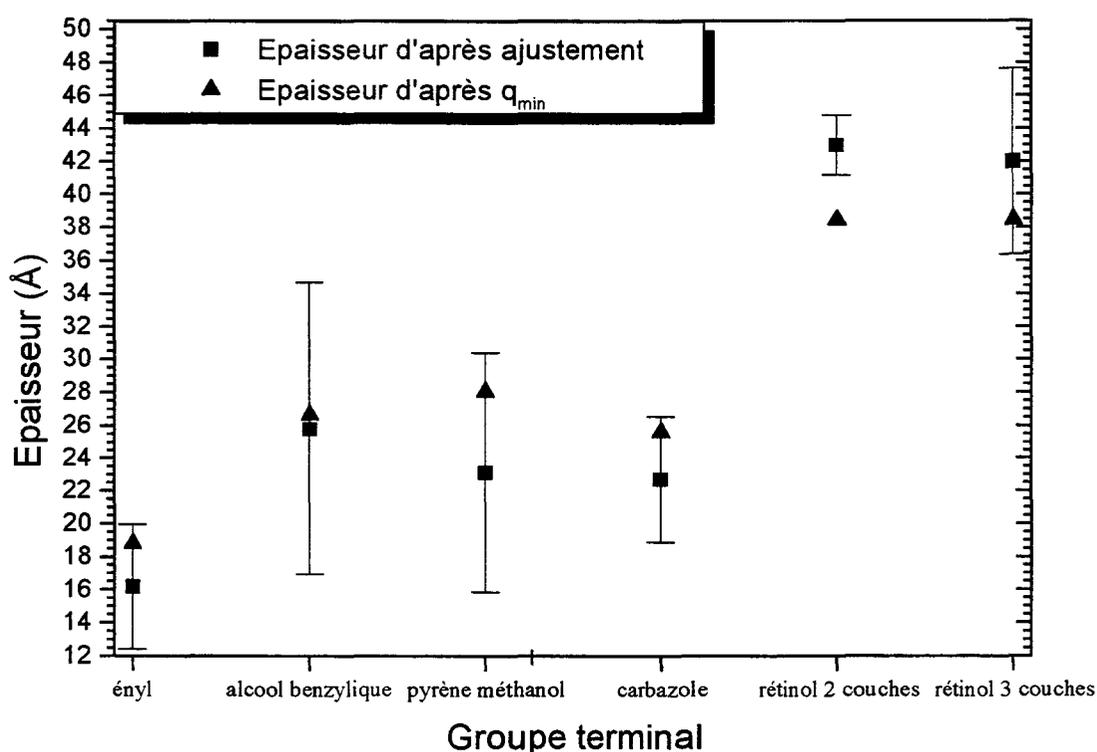


Figure II.20: Épaisseurs des monocouches, tête greffante exclue, obtenues par ajustement sur les courbes de réflectivité des rayons X.

Les paramètres des ajustements (**Tableau II.1**), notamment la valeur de la densité électronique δ et l'épaisseur de la monocouche d , ainsi que le nombre d'électrons par molécule ou par groupement (**Tableau II.2**), nous permettent d'obtenir (équation II.7) l'aire moyenne A par molécule au sein de la monocouche, et donc la compacité de la couche.

$$\delta = 1.06 \times 10^{-5} N \text{ avec } N = \frac{\text{nombre d'électrons}}{\text{\AA}^3}$$

$$A = \frac{\text{Nombre d'électrons pour une molécule}}{Nd} \quad (\text{II.7})$$

Groupe terminal:	couche n°1	couche n°2	épaisseur totale (Å)
ényle			
$\delta(\times 10^6)$	3.21		
$\sigma(\text{\AA})$	3.77		
$d(\text{\AA})$	16.2		16.2
alcool benzylique			
$\delta(\times 10^6)$	3.53		
$\sigma(\text{\AA})$	8.87		
$d(\text{\AA})$	25.8		25.8
pyrène méthanol			
$\delta(\times 10^6)$	4.58		
$\sigma(\text{\AA})$	7.28		
$d(\text{\AA})$	23.73		23.73
rétinol			
$\delta(\times 10^6)$	5.96	4.23	
$\sigma(\text{\AA})$	0.139	1.82	
$d(\text{\AA})$	12.6	30.4	43
carbazole			
$\delta(\times 10^6)$	2.68		
$\sigma(\text{\AA})$	3.83		
$d(\text{\AA})$	22.77		22.77

Tableau II.1: Valeurs des paramètres d'ajustement sur les courbes de réflectivité de rayons

X.

Molécule:	nombre d'électrons par molécule	nombre d'électrons du groupement terminal (ester)
TETS	(14 C+27 H)=111	
alcool benzylique	(20 C+2 O+31 H)=167	(8 C+7 H+2 O)=71
pyrène méthanol	(30 C+2 O+35 H)=231	(18 C+2 O+11 H)=135
rétinol	(33 C+2 O+53 H)=267	(21 C+2 O+29 H)=171
DOMSC	(2 Br+20 C+1 N+22 H)=219	

Tableau II.2: Nombre d'électrons par molécule ou par groupe terminal.

On peut aussi déduire de ces valeurs, dans le cas des esters, l'aire occupée par le groupement π que l'on a rajouté à la monocouche précurseur en se basant sur l'équation (II.8). On considère alors que la densité électronique moyenne N de la monocouche σ - π est la combinaison linéaire de la densité électronique de la partie saturée σ (N_1) et de la densité électronique de la partie π (N_2). Connaissant N et N_1 (cette dernière valeur obtenue d'après la courbe de réflectivité de la monocouche précurseur de TETS) nous pouvons calculer N_2 et donc l'aire par groupe alcool au sein de la couche monomoléculaire modifiée. Les valeurs obtenues par ces calculs sont résumées dans le **Tableau II.3**.

$$N = \frac{d_1}{d_t} N_1 + \frac{d_t - d_1}{d_t} N_2 \text{ avec } N = \text{nombre d'électrons} / \text{\AA}^3$$

d_1 : l'épaisseur de la couche de base (12 carbones)

d_t : l'épaisseur totale obtenue d'après les ajustements sur les courbes de réflectivité des rayons X. (II.8)

$$A_\pi = \frac{\text{Nombre d'électrons pour le groupe ester}}{N_2 d_2}$$

Groupe terminal	N ($e^-/\text{\AA}^3$)	N_2 ($e^-/\text{\AA}^3$)	d_t (\AA)	A (\AA^2)	A_π (\AA^2)	$A_{\text{théorique}}$ (\AA^2)
ényle (TETS)	0.303		16.2	22.6		20
carbazole (DOMSC)	0.253		22.7	38		39.8
pyrène méthanol	0.413	0.611	23.7	23.6	26	26.8-34.3
alcool benzylique	0.333	0.411	25.8	19.5	17.8	18.4

Tableau II.3: Aires occupées par les molécules au sein des monocouches calculée d'après les courbes de réflectivité de rayons X

L'aire par molécule obtenue pour la monocouche terminée ényle est comparable avec celles obtenues par Tidswell et al.¹⁹ et par Maoz et al.¹⁵ et elle est proche de celle obtenue sur des films "denses et compacts" d'OTS (20 Å²) ce qui corrobore les résultats obtenus en spectroscopie infrarouge, indiquant la formation de couches compactes et ordonnées. Pour la monocouche terminée carbazole (DOMSC), l'aire est très proche de la valeur de l'encombrement stérique obtenue par MOPAC 6.0 (39.8 Å²), ce qui indique que la monocouche est "dense et ordonnée" conformément aux résultats obtenus par les mesures de spectroscopie infrarouge. Les valeurs d'aire par groupement fonctionnel π obtenues sur les monocouches modifiées par la réaction d'estérification sont comparables avec les aires théoriques obtenues avec MOPAC 6.0 de 18.4 Å² pour un groupement fonctionnel phényle et de 26.8-34.27 Å² pour un groupement pyrène selon sa position (petit ou grand côté de la molécule parallèle à la surface). *Ces valeurs indiquent que les groupements fonctionnels couvrent quasiment la totalité de la surface avec une compacité proche de la compacité maximale autorisée par l'encombrement stérique de ces groupements fonctionnels.*

4. Mesure d'angles de contact et d'énergie de surface

Les mesures d'angles de contact et d'énergie de surface sont réalisées sur un goniomètre de marque GBX, relié à un PC pour l'acquisition des angles de contact et le traitement des données. Une série de liquides de tensions interfaciales connues (**Tableau II.4**) permet, à partir des angles de contacts mesurés, de calculer par la méthode de Zisman²⁰ ou par la méthode d'Owens-Wendt²¹ les énergies de surface des monocouches analysées (voir chapitre I, paragraphe C.1.).

Une goutte d'un liquide connu (quelques dizaines de μl) est posée sur l'échantillon par une seringue et est éclairée sur le côté par un faisceau de lumière blanche (**Figure II.21**). L'ombre de la goutte est enregistrée par une camera CCD et un logiciel de traitement d'images permet d'extraire l'angle de contact. L'angle de contact obtenu par cette méthode est un angle statique. Les résultats trouvés dans la littérature sont souvent des angles de contact à l'avancée (θ_a , angle mesuré après avoir fait s'accroître légèrement le volume de la goutte) ou à reculé (θ_r ,

angle mesuré après avoir fait décroître légèrement le volume de la goutte). La différence obtenue entre ces deux angles (hystérésis) est liée à l'homogénéité de la surface. Cependant, la validité de l'équivalence entre l'angle statique et l'angle à l'avancée a été établie par Bain et al.²²

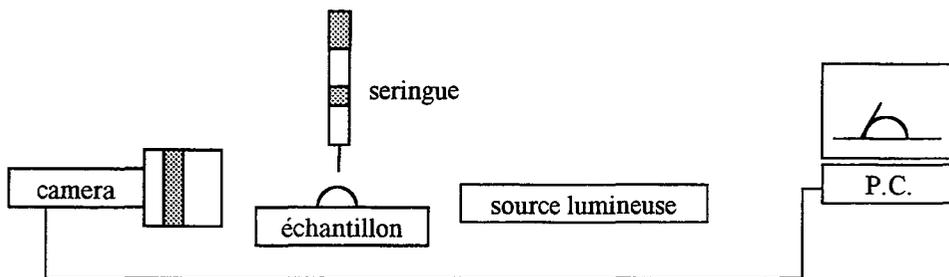


Figure II.21: Dispositif expérimental permettant d'obtenir l'angle de contact: après le dépôt d'une goutte sur l'échantillon, l'ordinateur recueille l'image grâce à la camera. L'angle de contact est déterminé automatiquement par l'ordinateur.

Liquide	Tension de surface: γ_L (mN/m)	γ_L^d (mN/m)	γ_L^p (mN/m)
eau	72.8	21.6	51.2
hexadécane	27.05	27.05	0
tetradécane	26.13	26.13	0
undécane	24.21	24.21	0
octane	21.14	21.14	0
diiodométhane	49.8	48.5	1.3
diéthylène glycol	44.77	39.07	5.7
alcool benzylique	34.75	31.05	3.7

Tableau II.4: Principaux liquides tests utilisés pour nos mesures de tensions de surface avec la tension de surface dispersive γ_L^d et polaire γ_L^p à 20°C (d'après [17]).

Les monocouches d'OTS sont analysées par la technique de Zisman et par la technique d'Owens-Wendt, tandis que les autres monocouches (TETS, DOMSC et monocouches fonctionnalisées) sont analysées par la seule technique d'Owens-Wendt, la série de liquide apolaires ne permettant pas d'appliquer la méthode de Zisman sur des surfaces d'énergie supérieure à environ 25 mN/m.

Les monocouches d'OTS possèdent des énergies de surfaces critiques déterminées par la méthode de Zisman de $\gamma_C=20.5\pm 1$ mN/m en accord avec les valeurs publiées^{1,3,18} pour des

couches "denses et ordonnées". La méthode d'Owens-Wendt donne pour les mêmes surfaces une valeur de $\gamma_s=19$ mN/m.

Après avoir subi un recuit thermique jusqu'à des températures de 650°C sous ambiance inerte (hélium N55, $O_2 < 0.5$ ppm) pendant une demi-heure, l'énergie de surface mesurée par les méthodes de Zisman (**Figure II.22**) et d'Owens-Wendt (**Figure II.23**) augmente, la part polaire (γ_s^p) de l'énergie de surface devenant de plus en plus importante au dessus de 400-450°C, température à partir de laquelle la méthode de Zisman n'est plus utilisable de façon fiable.

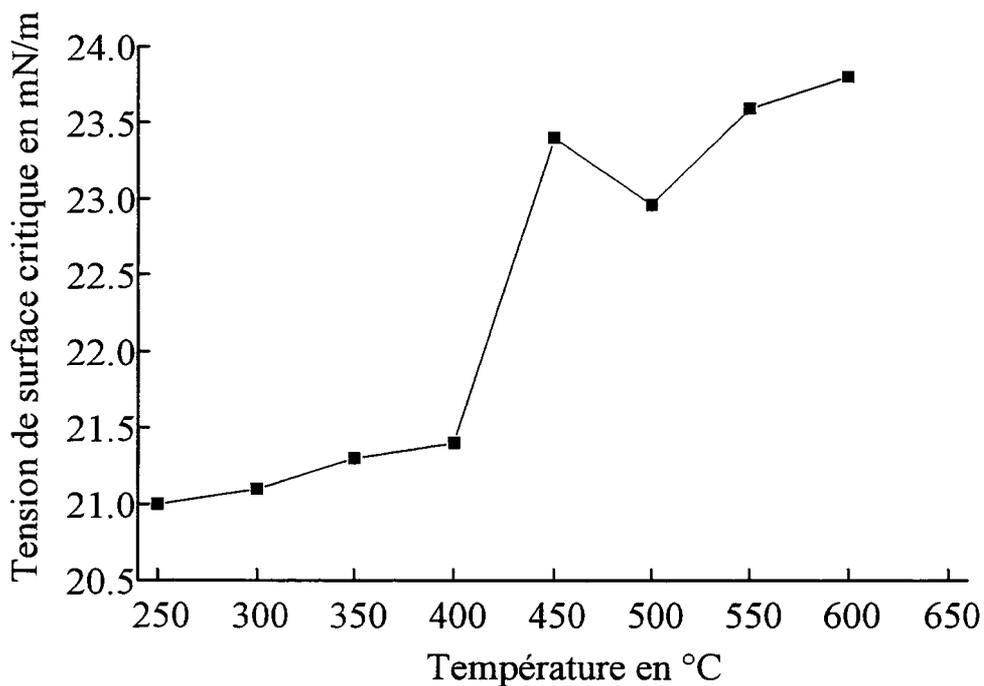


Figure II.22: Energie de surface critique des monocouches d'OTS déterminée par la méthode de Zisman en fonction de la température de recuit. Le calcul est effectué avec les quatre alcanes de la Tableau II.4.

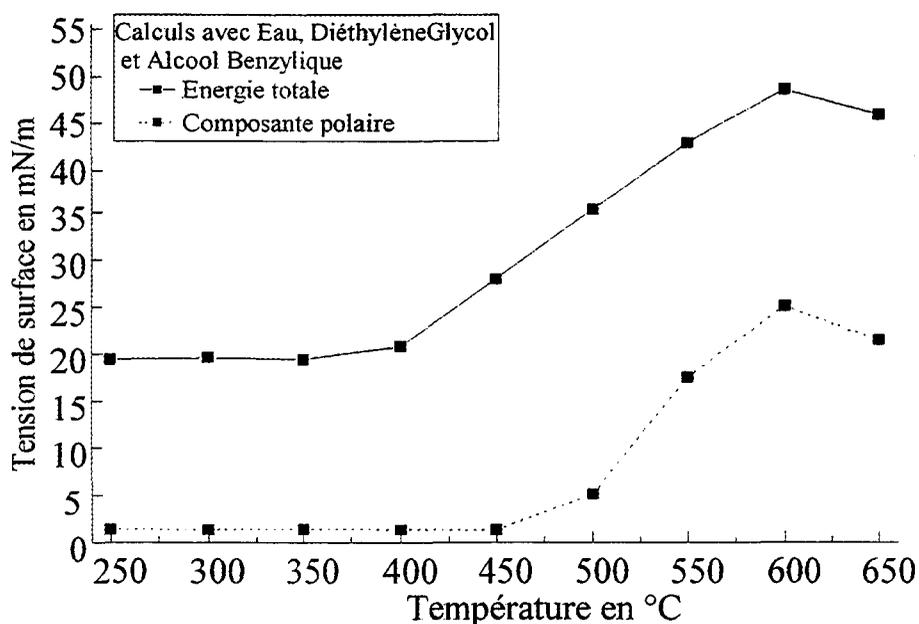


Figure II.23: Energie de surface des monocouches d'OTS déterminée par la méthode d'Owens-Wendt en fonction de la température de recuit. Le calcul est effectué avec deux séries de liquides du Tableau II.4.

Les valeurs d'énergies de surface n'évoluent pratiquement pas et restent dans la gamme $\gamma_c=20.5\pm 1$ mN/m jusqu'à une température de recuit d'environ 400 °C. *On en déduit que peu de désordre est introduit dans la monocouche par ce recuit thermique jusqu'à environ 400 °C*, température à partir de laquelle des groupes $-CH_2-$ sont exposés à la surface du fait de la désorption de molécules de la couche monomoléculaire. Ce résultat confirme les résultats obtenus par les mesures FTIR en mode ATR sur les monocouches d'OTS recuites (cf. chapitre II, paragraphe B.1.a). Les valeurs d'énergie de surface obtenues par la méthode d'Owens-Wendt pour l'ensemble des monocouches réalisées au cours de ce travail sont résumées dans le **Tableau II.5**.

Les monocouches de TETS, analysées par la technique d'Owens-Wendt (**Figure II.24**) donnent une énergie de surface $\gamma_s=26.4\pm 3$ mN/m à comparer avec la valeur obtenue²⁰ pour le polyéthylène massif, $\gamma_s=31$ mN/m. L'angle de contact moyen avec l'eau $\theta(H_2O)$ vaut $100\pm 5^\circ$ proche de la valeur publiée¹⁸ de $\theta_a=107^\circ$. Cet angle de contact avec l'eau, ainsi que la valeur de l'énergie de surface, nous permettent de déduire que seuls des groupes $=CH_2$ sont exposés à la surface, ce qui ne peut être obtenu que dans le cas d'une monocouche "dense et ordonnée"

comme nous l'avons déduit des précédentes méthodes de caractérisation (FTIR, ellipsométrie et réflectivité de rayons X).

Groupe terminal	γ_s (mN/m)	γ_s^p (mN/m)	γ_s^d (mN/m)
ényle (-CH=CH ₂)	26.4±3	1.24±0.3	25.16±2.7
carboxyle (-COOH)	46.8±6	20.3±8	26.5±2
alcool benzylique	41.3±4	7.7±0.5	33.6±3.5
pyrène méthanol	39.8±2	6.2±0.7	33.6±1.3
rétinol	40.2±3	8.4±0.4	31.8±2.6
dibromo carbazole	37.2±2	6.4±1	30.8±3

Tableau II.5: Energies de surfaces de nos monocouches déterminées par la méthode d'Owens Wendt avec quatre liquides (eau, diiodométhane, alcool benzylique, diéthylèneglycol).

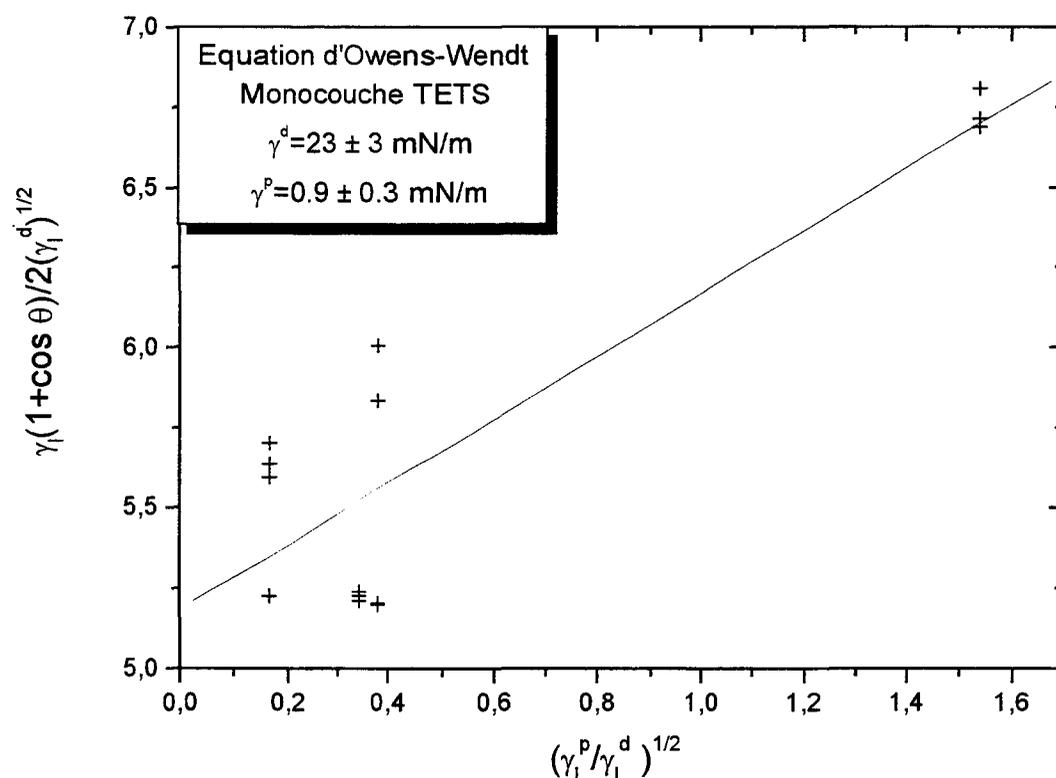


Figure II.24: Méthode d'Owens-Wendt sur une monocouche de TETS avec quatre liquides (eau, diiodométhane, diéthylèneglycol et alcool benzylique)

L'angle de contact avec l'eau de la monocouche terminée par le groupe carboxyle vaut $\theta(\text{H}_2\text{O})=56.94\pm 11^\circ$. Cette valeur est plus élevée que la valeur de $\theta_a(\text{H}_2\text{O})=34^\circ$ publiée dans la littérature⁴ pour la même réaction de modification, ce qui signifie que le rendement de la réaction d'oxydation est certainement plus faible dans notre cas.

En utilisant l'hypothèse de Cassie²³ nous pouvons estimer le rendement de la réaction d'oxydation de nos couches monomoléculaires à partir de l'équation (II.9) établie à l'équilibre (voir chapitre I, paragraphe C.1.d). Dans le cas d'une surface mixte, un film composé de deux matériaux ayant pour angles de contacts θ_1 et θ_2 et en proportion relative σ_1 et σ_2 ($\sigma_1+\sigma_2=1$), l'énergie gagnée quand le liquide s'étale vaut²³

$$\begin{aligned}
 E &= \sigma_1(\gamma_{S1V} - \gamma_{S1L}) + \sigma_2(\gamma_{S2V} - \gamma_{S2L}) \\
 \Rightarrow & \\
 \cos \theta &= \frac{E}{\gamma_{LV}} = \sigma_1 \cos \theta_1 + \sigma_2 \cos \theta_2
 \end{aligned}
 \tag{II.9}$$

Dans notre cas les deux surfaces en jeu sont une surface terminée ényle, possédant un angle de contact avec l'eau de $100\pm 5^\circ$ et une surface terminée carboxyle offrant un angle de contact avec l'eau⁴ de 0° . Les monocouches modifiées sont donc d'après ces chiffres et l'équation (II.10) couvertes par la terminaison carboxyle avec un taux de $62\pm 13\%$, ce qui donne **un rendement de la réaction d'oxydation de $62\pm 13\%$** . L'incertitude sur ce rendement est grande car l'angle de contact avec l'eau est très dépendant de la qualité de l'eau. Ce rendement est proche de celui calculé par Wasserman et al.⁴ sur des monocouches similaires (80 %) à l'aide de l'hypothèse de Cassie. De plus, ce résultat est en bon accord avec le rendement calculé à l'aide des mesures de spectroscopie infrarouge (77 %, voir chapitre II, paragraphe B.1.d).

Les monocouches fonctionnalisées par les trois réactions d'estérification présentent une énergie de surface de l'ordre de 40 ± 1 mN/m. Cette énergie de surface est proche de la valeur $\gamma_s=35$ mN/m obtenue pour un bord de cycle aromatique.²⁰ **On peut donc estimer que les monocouches fonctionnalisées par des groupements π présentent un taux de couverture par les groupements fonctionnels de l'ordre de 90 à 100%**, valeur cohérente avec les données obtenues par les autres moyens de caractérisation (FTIR, ellipsométrie).

Pour la monocouche de DOMSC qui présente en surface, pour la même molécule deux bromes et deux bords de cycles aromatiques, aucune référence n'existe dans la littérature,

cependant l'angle de contact moyen avec l'eau $\theta(\text{H}_2\text{O})=79\pm 2^\circ$ est à rapprocher de l'angle de contact de l'eau sur une surface totalement bromée $\theta_a(\text{H}_2\text{O})=83^\circ$ et de l'angle de contact de l'eau sur une surface terminée par des bords de cycle aromatique $\theta_a(\text{H}_2\text{O})=76^\circ$ (voir **Tableau I.4**). On peut émettre l'hypothèse qu'une surface de monocouche de DOMSC compacte et ordonnée présentera un angle de contact avec l'eau situé entre ces deux valeurs. La valeur $\theta(\text{H}_2\text{O})=79\pm 2^\circ$ obtenue nous permet donc de *confirmer que la monocouche de DOMSC est compacte et ordonnée* comme le suggèrent les résultats obtenus avec les autres expériences (FTIR, réflectivité X...).

5. Spectroscopie de photo-électrons X

La spectroscopie de photo-électrons X est réalisée dans une chambre d'analyse de type PHI 5600 de la société Physical Electronics. La source de rayons X est équipée d'une double anode Mg/Al offrant donc le choix entre deux raies $K\alpha_{1,2}$ centrées respectivement sur 1253.6 et 1486.6 eV. Un monochromateur est placé en aval de la source X ce qui permet de réaliser des spectres avec une bonne résolution en énergie.

L'analyse des pics des spectres réalisés sur les couches monomoléculaires met en évidence l'absence de chlore (énergie de liaison Cl $2p^{3/2}\approx 200$ eV) au sein de la couche (**Figure II.25**). *Toutes les têtes greffantes (Si-Cl₃) ont donc été hydrolysées* (voir chapitre I, paragraphe C.1.)

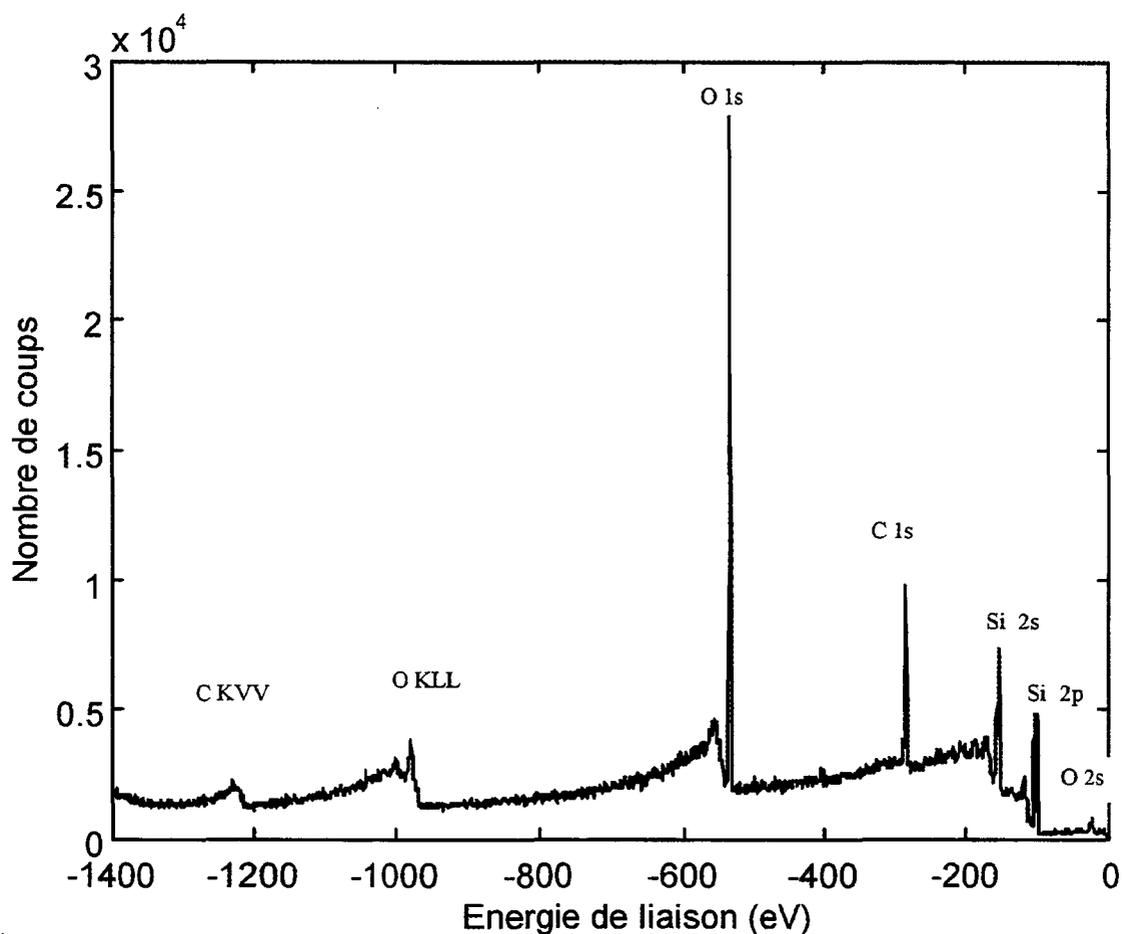


Figure II.25: Spectre XPS d'une monocouche d'OTS sur silicium.

La position en énergie des pics d'un spectre XPS est liée, pour un élément donné, à l'environnement chimique de cet élément. L'analyse du pic de carbone nous permet donc de vérifier l'efficacité des réactions chimiques utilisées pour fonctionnaliser les monocouches.

Pour une monocouche d'OTS, on trouve dans le spectre un pic centré sur 285.7 eV qui correspond à la raie C_{1s} du carbone dans une chaîne alkyle.^{4,24} Il est purement Gaussien, sans épaulement. Par contre un ajustement avec plusieurs Gaussiennes est nécessaire sur les spectres des monocouches fonctionnalisées pour obtenir la position et l'aire des divers pics composant le pic C_{1s} (**Figure II.26**). Les résultats sont résumés dans le **Tableau II.6**.

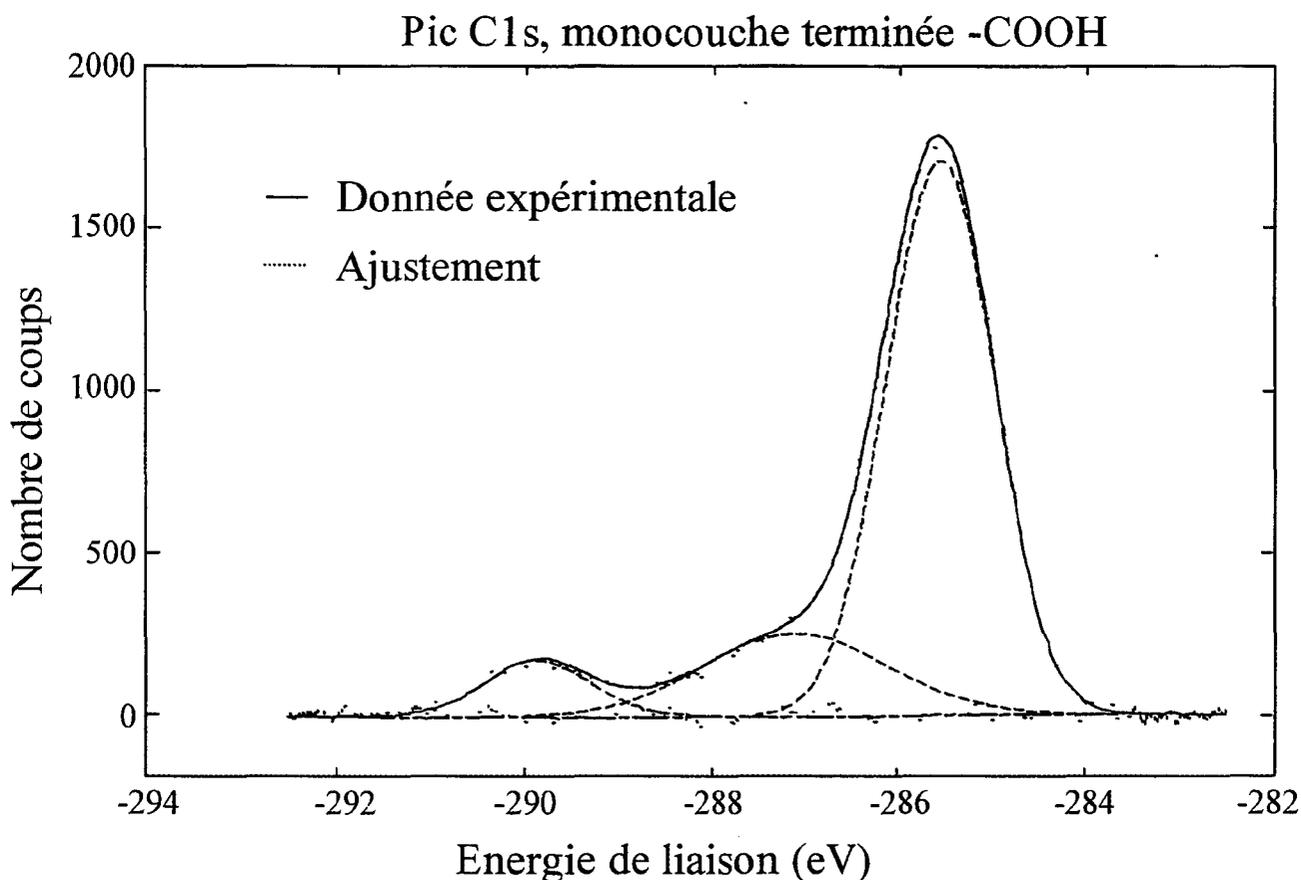


Figure II.26: Pic C1s d'une monocouche terminée par le groupement acide carboxylique.

Dans les monocouches modifiées (oxydées et estérifiées), le pic C_{1s} du carbone est légèrement décalé et devient asymétrique, un épaulement apparaissant du côté des grandes énergies. Un pic supplémentaire, centré sur environ 289.5 eV, apparaît pour les monocouches oxydées et estérifiées (**Figure II.26**). Ce pic peut être affecté⁴ à un carbone de type carboxylique (C=O), ce qui confirme que la double liaison ényle de la monocouche précurseur a bien été oxydée. Le léger décalage (0.5 eV) observé sur le pic C=O dans la monocouche terminée par l'alcool benzylique par rapport à la couche terminée par la fonction acide peut être attribué à l'environnement chimique différent du carbone carboxylique dans un ester (-C=OOR) et dans un acide (-C=OOH).

Une analyse quantitative peut être réalisée à partir de l'aire des pics obtenus par ajustement de Gaussiennes. Le rapport R de l'aire (A_{C=O}) du pic du carbone (décalé par l'environnement chimique) portant la modification sur l'aire totale du pic C_{1s} (A_{C=O}+A_{C-C}) nous renseigne sur la quantité de carbones modifiés par carbones présents dans la couche monomoléculaire (équation II.11). Ce rapport nous permet de remonter à une estimation du

rendement de la réaction (**Tableau II.6**). Cependant cette valeur est surestimée car le signal provenant d'un carbone "enterré", à proximité de l'interface SiO₂/chaîne alkyle est plus faible que le signal d'un carbone de la surface⁴ ce qui donne une aire A_{C-C} du pic C_{1s} plus petite que ce quelle devrait être.

$$R = \frac{A_{C=O}}{A_{C-C} + A_{C=O}} \quad (\text{II.11})$$

Groupe terminal	Position des pics (eV)	Pic affecté à:	Rendement estimé(%)
ényle (-CH=CH ₂)	285.7	C-C	-
acide carboxylique	285.58	C-C	80
	287.11	C-O	
	289.86	C=O	
ester d'alcool benzylique	285.59	C-C	-
	286.95	C-O	
	289.29	C=O	

Tableau II.6: Résultats des ajustements réalisés sur le pic C_{1s} des monocouches fonctionnalisées. Rendement estimé de la réaction d'oxydation.

Les rendements de la réaction d'oxydation (80 %) obtenus avec cette technique sont à rapprocher de ceux précédemment obtenus en spectroscopie infrarouge (77%) et par la technique des angles de contact (62±13 %).

C. Conclusion

En conclusion, les résultats obtenus par ces cinq moyens de caractérisation structurale, cohérents entre-eux, nous permettent d'affirmer que nos monocouches sont compactes et ordonnées, les molécules se tenant en conformation étendue, quasi-perpendiculaires au substrat. La fabrication d'assemblages moléculaires de type σ-π est possible soit par fonctionnalisation d'une monocouche de TETS servant de précurseur, soit par greffage direct

d'une molécule fortement conjuguée substituée par une longue chaîne alkyltrichlorosilane ou alkyltriméthoxysilane. Les modifications de surface par voie chimique (hydroboration, oxydation, estérification) n'affectent pas les qualités structurales des monocouches du précurseur. Les groupements fonctionnels de type π que l'on attache sur la couche monomoléculaire par l'intermédiaire de ces réactions couvrent la surface avec une compacité proche de la compacité maximale. Ils sont en conformation étendue, orientés quasi-perpendiculairement au substrat. Pour les monocouches d'OTS, toutes ces techniques montrent que les monocouches sont thermiquement stables jusqu'à 300-350 °C en ambiance inerte (hélium). Le résultat confirme une conclusion similaire obtenue à partir de caractérisations électriques.⁷ Ceci nous permettra d'utiliser ces monocouches dans des procédés de fabrication de dispositifs micro-électroniques.

REFERENCES CHAPITRE II

- ¹: J.B. Brzoska, "Effet des gradients thermique sur le mouillage de surface modèles", Thèse de l'Université de ParisVI (1993); J.B. Brzoska, N. Shahidzadeh, F. Rondelez, *Nature (London)* **360**, 719 (1992)
- ² J.R. Vig, *J. Vac. Sci. Technol. A* **3**, 1027 (1985)
- ³: J.B. Brzoska, B. Azouz, F. Rondelez, *Langmuir* **10**, 4367 (1994)
- ⁴: S.R. Wasserman, Y-T. Tao, G.M. Whitesides, *Langmuir* **5**, 1074 (1989)
- ⁵: A.N. Parikh, D.L. Allara, I. Ben Azouz, F. Rondelez, *J. Phys. Chem* **98**, 7577 (1994)
- ⁶: J.V. Davidovits, V. Pho, P. Silberzan, M. Goldmann, *Surf. Sci.* **369**, 352-354 (1996)
- ⁷: (a) P. Fontaine, D. Goguenheim, D. Deresmes, D. Vuillaume, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 2256 (1993); (b) D. Vuillaume, J. Collet, P. Fontaine, D. Deresmes, *Proc. Essderc'93*, J.Borel, P.Gentil, J.P. Noblanc, A. Nouailhat and M. Verdone Eds., Editions Frontières, Gif-sur-Yvettes, (1993); (c) C. Boulas, J.V. Davidovits, F Rondelez, D. Vuillaume, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4797 (1996)
- ⁸: O. Bouloussa et J.V. Davidovits, communication privée
- ⁹: R. Maoz, J. Sagiv, *Langmuir* **3**, 1034-1051 (1987)
- ¹⁰: P. Fontaine, "Polymérisation bidimensionnelle dans les couches de Langmuir: Le cas des n-alkyltrialkoxysilanes", Thèse de l'Université de Lille I (1995)
- ¹¹: J.V. Davidovits, communication privée
- ¹²: P. Nivière, "Cours de Chimie Organique", Eyrolles, Paris (1994)
- ¹³: S. Lenfant, "Etude de la stabilité thermique de monocouches organiques greffées sur silicium", Rapport de DEA, Université de Lille 1 (1997)
- ¹⁴: D.L. Allara, R.G. Nuzzo, *Langmuir* **1**, 52 (1985)
- ¹⁵: R. Maoz, J. Sagiv, D. Degenhardt, H. Möhwald, P. Quint, *Supramolecular Science* **2**, 9 (1995)
- ¹⁶: R. Banga, J. Yarwood, A.M. Morgan, *Langmuir* **11**, 618 (1995)

- ¹⁷: Handbook of Chemistry and Physics, D.R. Lide Ed., 74th édition, CRC Press, London (1993)
- ¹⁸: "An introduction to Ultrathin Organics Films, from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly", A. Ulman Ed., Academic Press, San Diego (1991)
- ¹⁹: I.M. Tidswell, B.M. Ocko, P.S. Pershan, S.R. Wasserman, G.M. Whitesides, J.D. Axe, *Phys. Rev. B* **41**, 1111 (1990)
- ²⁰: W.A. Zisman, *Adv. Chem. Ser.* **43**, 1 (1964)
- ²¹: "Contact Angle, Wettability and Adhesion", K.L. Mittal (1993)
- ²²: C.D. Bain, E.B. Troughton, Y.T. Tao, J. Evall, G.M. Whitesides, G.R. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 321 (1989)
- ²³: (a) A.B.D. Cassie, *Discuss. Faraday Soc.* **3**, 11-16 (1948); (b) A.B.D. Cassie, S. Baxter, *Trans. Faraday. Soc.* **3**, 11 (1944)
- ²⁴: M.V. Baker, J.D. Watling, *Langmuir* **13**, 2027 (1997)

**CHAPITRE III:
CARACTERISATION ELECTRIQUE
DES MONOCOUCHEES AUTO-
ASSEMBLEES**

Chapitre III. Caractérisation électrique des monocouches auto-assemblées

A. *Transport perpendiculaire*

Les mesures de transport perpendiculaire sont effectuées sur des structures Métal/Monocouche/Semi-conducteur (MMS). Le métal utilisé est l'aluminium. Le semi-conducteur est du silicium dégénéré (dopage phosphore $> 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) de type N, orienté $\langle 100 \rangle$. Les électrodes métalliques sont réalisées par évaporation sous vide en bombardant avec un faisceau d'électrons des creusets contenant les métaux à utiliser. Le bâti est équipé d'un sas d'introduction qui permet de garder un vide poussé (environ 10^{-8} Torr) dans l'enceinte d'évaporation. Un masque mécanique permet de définir la taille des électrodes (de 10^{-4} cm^2 à $4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$) pendant l'évaporation. Les monocouches sont passées dans un bain de chloroforme agité par ultrasons pendant cinq minutes avant d'être placées dans le bâti de métallisation. Pour les mesures de capacité et de courant, les électrodes sont de 300 à 500 nm d'épaisseur, tandis que pour la photoémission interne, des électrodes semi-transparentes de 10 nm d'épaisseur sont réalisées.

Ces mesures sont réalisées pour vérifier que les monocouches fonctionnalisées par un groupement π ont, du point de vue du transport perpendiculaire, le même caractère isolant que les chaînes alkyltrichlorosilanes¹ sur silicium et que les diverses modifications chimiques effectuées sur le film monomoléculaire de TETS n'affectent pas ce comportement.

1. **Caractéristiques courant-tension DC**

Les mesures des caractéristiques courant-tension DC sont effectuées avec un pico-ampèremètre HP4140B relié à un banc de mesure sous pointes. La tension de polarisation est appliquée sur la grille de la structure MMS, le courant est mesuré sur le contact substrat, réalisé à la laque d'argent sur une petite plaquette d'époxy recouvert de cuivre.

Nous avons systématiquement étudié la conductivité DC (**Figure III.1**) sur plus de 10 plots de surface 10^{-4} cm^2 pour toutes les couches moléculaires testées, métallisées aluminium. Quelques mesures sur des surfaces plus grandes ont été faites pour vérifier que les caractéristiques étaient conservées pour des grandes structures. Cela nous permet de vérifier l'homogénéité des couches sur des grandes surfaces (environ 1 mm^2). Nous obtenons pour la quasi-totalité des monocouches, fonctionnalisées ou non par des groupements π , des densités de courant inférieures à $10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$ pour 75% des échantillons et à $10^{-7} \text{ A.cm}^{-2}$ pour 50% d'entre-eux pour une tension de grille de 1 volt (**Figure III.2**). La monocouche modifiée alcool ($-\text{CH}_2\text{OH}$) présente cependant une densité de courant une décade et demie plus élevée que les autres monocouches. Ceci peut être expliqué par le fait que la chimie (voir Chapitre II, paragraphe A.2) fait intervenir une base (NaOH), connue pour dégrader les monocouches auto-assemblées.² La faible densité de courant observée ne peut pas être due à l'oxyde natif, d'épaisseur moyenne 1 à 1.5 nm, dans la mesure où une métallisation directe sur celui-ci nous donne des caractéristiques I(V) de type Schottky¹ (densité de courant supérieure à 10 A.cm^{-2} à 1 volt). *Ces très faibles densités de courant sont comparables, tout comme la distribution statistique observée, à celles observées sur des monocouches auto-assemblées d'alkyltrichlorosilane sur silicium de longueurs similaires¹* (densité de courant inférieure à $10^{-7} \text{ A.cm}^{-2}$ à 1 Volt pour 60 % des échantillons sur une monocouche réalisée avec de l'OTS).

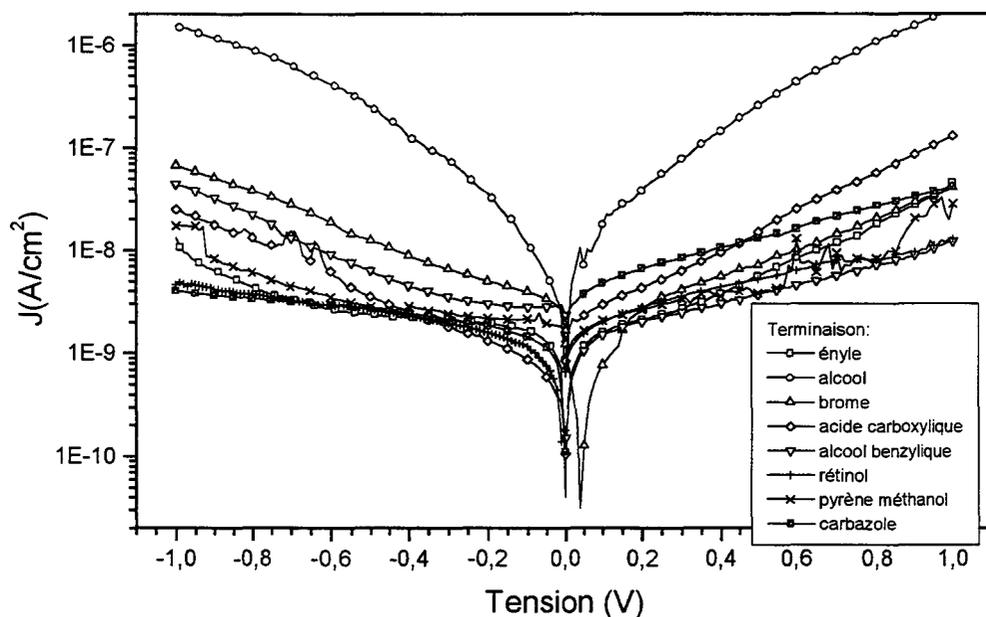


Figure III.1: Meilleures densités de courant obtenues sur les structures MMS en fonction de la terminaison de la monocouche.

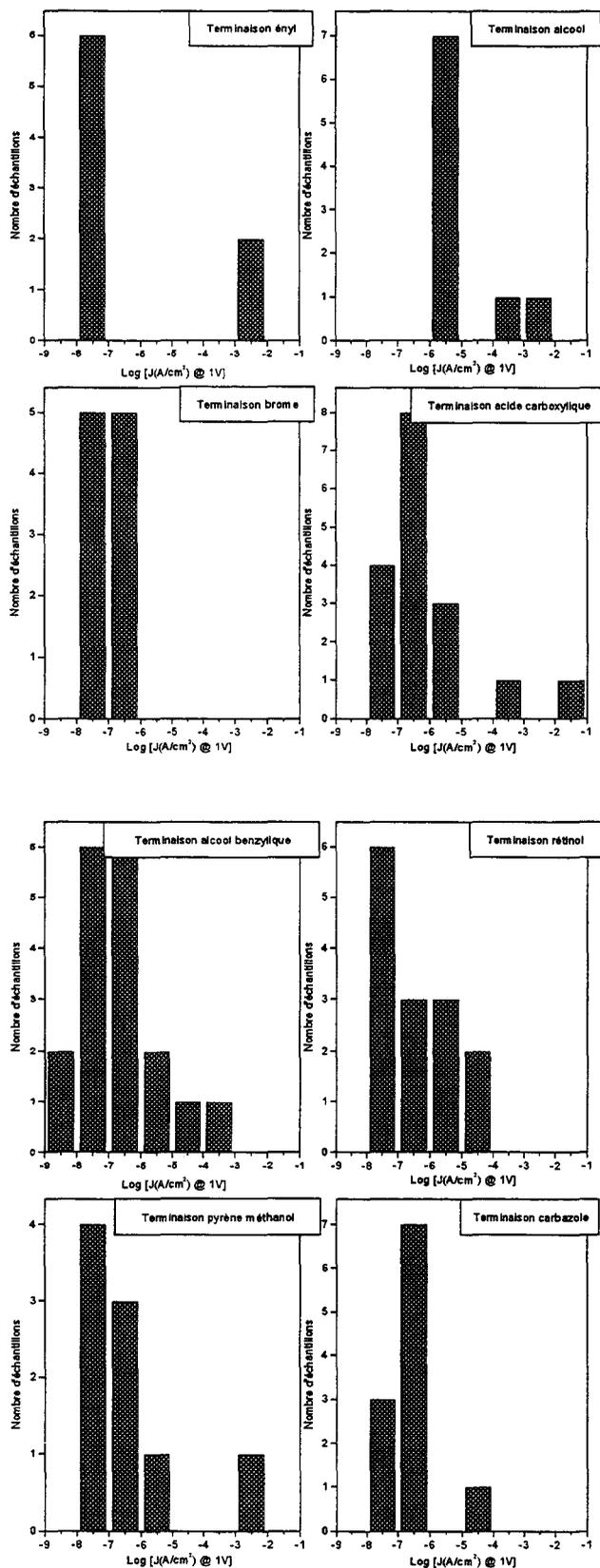


Figure III.2: Histogrammes des densités de courant à 1 volt pour les couches monomoléculaires avec différentes fonctionnalités terminales.

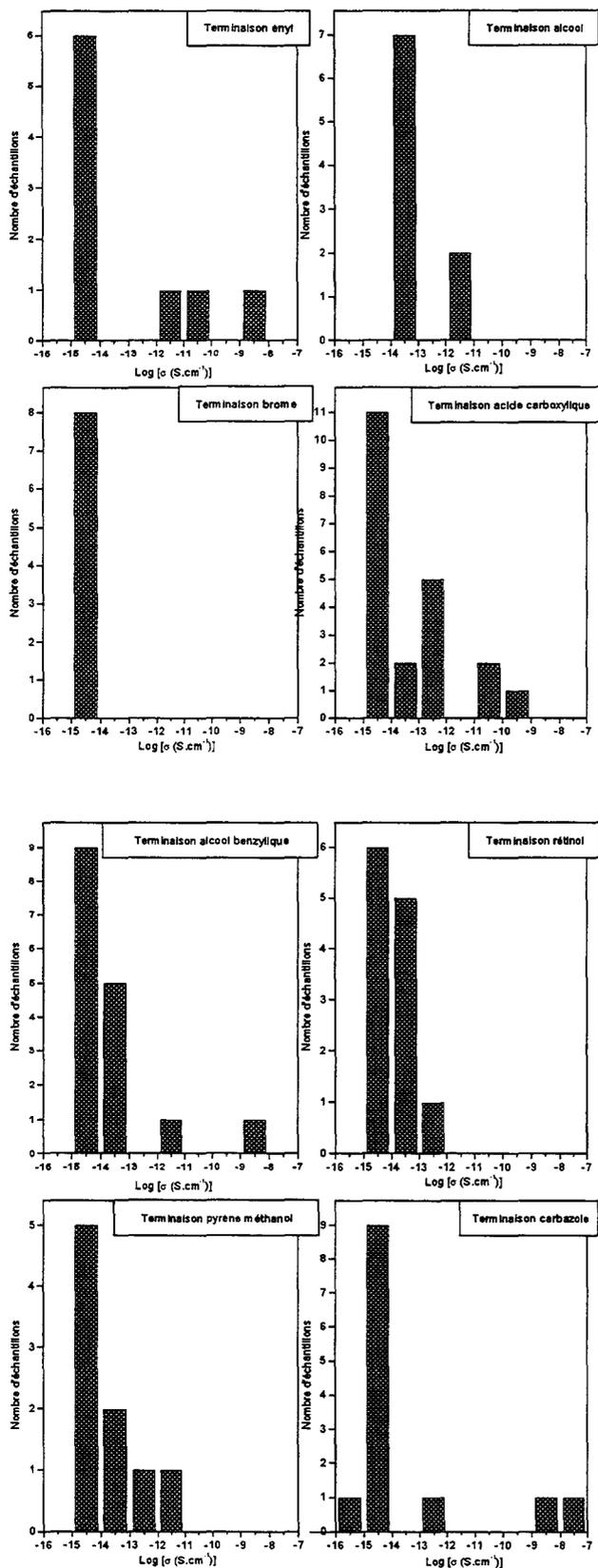


Figure III.3: Histogrammes des conductivité à l'origine en fonction de la fonctionnalité terminale de la monocouche.

Les courbes J-V présentent un comportement linéaire (caractéristique de type ohmique) pour des tensions de grille inférieures à environ 200 mV, on peut donc définir, dans cette plage de tension, la conductivité à l'origine σ (équation III.1)

$$\sigma = d \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{V \rightarrow 0} \quad (\text{III.1})$$

avec d l'épaisseur de la monocouche, J la densité de courant et V le potentiel appliqué sur la grille. La conductivité σ présente plus de 50% de valeurs (**Figure III.3**) inférieures à 10^{-14} S.cm⁻¹, valeur proche des 3×10^{-15} S.cm⁻¹ reportés pour des couches monomoléculaires d'alkyltrichlorosilanes¹ sur silicium. L'épaisseur prise en compte pour le calcul est l'épaisseur théorique de la monocouche, les molécules étant perpendiculaires au substrat en conformation étendue. Toutefois, nous avons montré dans le chapitre II le bon accord entre l'épaisseur théorique de ces monocouches et l'épaisseur mesurée par la réflectivité de rayons X et l'ellipsométrie.

2. Etude capacitive

Les mesures des caractéristiques AC (capacité et conductance) sont effectuées avec deux appareils possibles, un capacimètre 410 de Princeton Applied Research et un analyseur d'impédance LCR 4274A de Hewlett-Packard. Le capacimètre génère une composante alternative de 15 mV efficace et de fréquence fixe 1 MHz, une composante continue (+15,-15 V par pas de 1 mV) y est superposée à l'aide d'un générateur de tension continue externe (la sortie d'un convertisseur numérique-analogique d'une détection synchrone 5210 de Princeton Applied Research). L'analyseur d'impédance génère une composante alternative de fréquence allant de 100 Hz à 100 kHz et d'amplitude réglable, fixée dans notre cas à 15 mV efficace, ainsi que sa propre composante continue (+10,-10V par pas de 10 mV). Les deux appareils sont reliés à un banc de mesure sous pointes. La polarisation est appliquée sur la grille de la structure MMS, le courant est mesuré sur le contact substrat, réalisé à la laque d'argent.

Les mesures de capacité (C_{mes} , quasiment constant entre -1 V et 1V car le substrat silicium est dégénéré) de la structure MMS, en tenant compte de la capacité de l'oxyde natif de silicium ($C_{SiO_2} \approx 3.4 \mu F/cm^2$, $d \approx 1 \text{ nm}$, $\epsilon_r = 3.9$), d'un possible oxyde d'aluminium entre la contre-électrode d'aluminium et la monocouche ($C_{Al_2O_3}$) et de la capacité de Debye du semi-conducteur ($C_D \approx 8.2 \mu F/cm^2$ pour un dopage de 10^{19} cm^{-3})³, nous permettent de connaître la capacité (C_{SAM}) de la monocouche (équation III.2). Toutes ces capacités sont en série dans le schéma équivalent de la structure Al/Al₂O₃/monocouche/SiO₂/Si. Les mesures de capacités effectuées sur des couches d'alkyltrichlorosilanes d'épaisseurs différentes^{4,5} nous permettent, par extrapolation à $d=0$ de la droite $1/C=f(d)$, d'obtenir la capacité ramenée par les oxydes de silicium et d'aluminium ($1.88 \mu F/cm^2 < C_{ox} < 4.35 \mu F/cm^2$).

$$\frac{1}{C_{mes}} = \frac{1}{C_{SAM}} + \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_D}$$

avec

$$\frac{1}{C_{ox}} = \frac{1}{C_{SiO_2}} + \frac{1}{C_{Al_2O_3}}$$

(III.2)

Un couplage de ces valeurs de capacité à 1 MHz avec les résultats d'ellipsométrie (chapitre II, paragraphe B.2, équation II.6) nous donne l'épaisseur du film monomoléculaire ainsi que sa constante diélectrique relative ϵ_r (**Tableau III.1**). L'épaisseur calculée par ce couplage est très proche des valeurs obtenues par la réflectivité des rayons X (voir chapitre II, paragraphe B.3) et des valeurs théoriques. On constate aussi que l'ajout d'une terminaison aromatique ou conjuguée sur les couches monomoléculaires de chaînes alkyles fait augmenter la constante diélectrique de la monocouche. Ceci est aisément explicable car la polarisabilité des molécules augmente du fait de la présence d'électrons π .

Groupe terminal	C_{SAM} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	Constante diélectrique ϵ_r	Epaisseur du film (nm) (voir Figure II.17)
-CH ₃	1.07	2.2	1.84
-CH=CH ₂	0.78	1.82	2.1
-COOH	0.95	2.55	2.4
Alcool benzylique	0.85	2.85	2.98
Pyrène méthanol	0.89	2.9	2.9
Rétinol	0.75	3	3.53
Carbazole	1.016	2.94 ^a	2.56 ^a

Tableau III.1: Couplage ellipsométrie-mesures capacitives: épaisseur et constante diélectrique. (a): pour le carbazole la permittivité est calculée à partir de l'épaisseur obtenue par la réflectivité des rayons X.

Les valeurs de capacité n'évoluent pas de façon notable avec la fréquence, le seul comportement observé étant une légère augmentation (inférieure à 10%) dans le régime des basses fréquences ($f < 500$ Hz). Cette augmentation peut être imputée à la réponse des défauts électriques de l'interface Si/SiO₂ qui réagissent à basse fréquence mais ne contribuent pas à la réponse à haute fréquence, ainsi qu'à l'existence de filaments plus ou moins métalliques dans la monocouche dont le comportement peut être modélisé par une capacité en série avec une résistance, se rajoutant en parallèle à la capacité du film monomoléculaire.⁶ Ce modèle simple a permis d'estimer qu'une telle augmentation de moins de 10% à des fréquences inférieures à environ 500 Hz correspondait à un micro-trou de 1 nm² par mm², pouvant être rempli par la suite par le métal. Cette densité de trou correspond à environ 500 molécules manquantes par mm² (calcul basé sur l'aire de la section d'une molécule d'OTS, soit 20 Å²). **Les monocouches sont donc compactes**, résultat en accord avec les mesures de spectroscopie infrarouge (chapitre II, paragraphe B.1.d).

3. Conductivité AC

Nous pouvons exploiter les résultats de conductance $G(V)$ et $G(\omega)$ en accord avec la relation empirique (équation III.3) établie par Jonscher (voir chapitre I, paragraphe C.2.b).⁷

$$G \propto \omega^n \text{ avec } 0.5 < n < 1 \quad (\text{III.3})$$

Dans le cas de film moléculaire, cette loi en puissance n a été observée la première fois par Nathoo et al.⁸ en 1971 sur des films de Langmuir-Blodgett. Jonscher⁷ ainsi que Roberts et al.² attribuent les valeurs de n proches de 1 (>0.9) à des processus de polarisation d'origine dipolaires alors que des valeurs comprises entre 0.5 et 0.9 sont associées à des mécanismes de transport de charges. Ces mécanismes de transport, dispersifs de type saut de porteurs à distance variable (VRH pour Variable Range Hopping), sont fréquemment observés dans les semi-conducteurs amorphes.² Roberts et al.¹⁰ trouvent, pour des films de Langmuir-Blodgett (LB) d'acides gras des valeurs de n plus grande que 0.9 alors qu'ils trouvent pour des films de Langmuir-Blodgett d'anthracène (groupement riche en électrons π) substituée par des chaînes alkyles des valeurs de n toujours inférieures à 0.9.²

En traçant les courbes $G(\omega)$ des systèmes MMS étudiés nous pouvons distinguer deux classes, l'une correspondant aux systèmes à base de couches monomoléculaires sans groupement terminal de type π , l'autre correspondant aux systèmes à base de couches monomoléculaires fonctionnalisées par un groupe terminal conjugué ou aromatique. En faisant un ajustement sur les courbes $\log(G)=f(\log(\omega))$ (**Figure III.4** et **Figure III.5**), nous pouvons distinguer deux régimes linéaires différents quelque soit la couche monomoléculaire étudiée. L'un des régimes, au dessus de 100 kHz, présente une pente supérieure à l'unité, quelque soit la couche monomoléculaire. Il peut être attribuée à l'existence d'un oxyde interfacial dans la structure étudiée². L'autre régime, entre 1 kHz et 100 kHz, présente une pente inférieure ou égale à l'unité. C'est sur ce régime que se fait la distinction entre les deux classes (**Tableau III.2**).

Terminaison de la monocouche	Valeur de n
Films de LB d'acides gras ¹⁰	>0.9
méthyl	1
ényle	0.98
Films de LB d'anthracène ²	≈0.85
carbazole	0.8
pyrène méthanol	0.75

Tableau III.2: Valeurs de n pour différentes monocouches.

En effet les caractéristiques des monocouches riches en électrons π présentent dans cette zone une pente aux environs de 0.8 (**Figure III.4**) que Jonscher⁷ attribue aux phénomènes de transport de charges. Les systèmes non modifiés (TETS ou OTS), sans groupe terminal conjugué présentent une pente (0.98) proche de l'unité (**Figure III.5**) attribuée aux mécanismes de polarisation d'origine dipolaires.

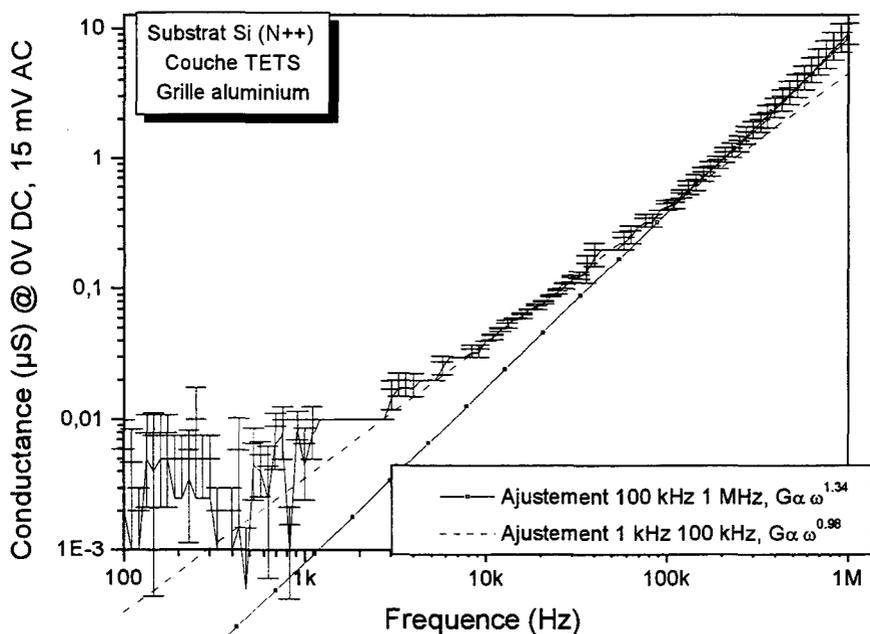


Figure III.4: Courbe $\log(G)=f(\log(\omega))$ pour une monocouche de TETS.

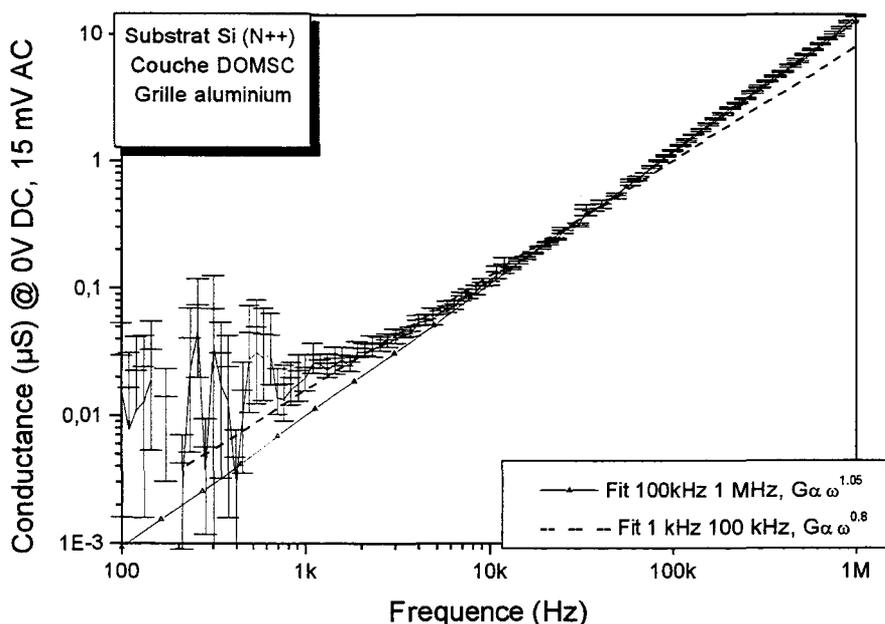


Figure III.5: Courbe $\log(G)=f(\log(\omega))$ pour une monocouche de DOMSC

Cette observation nous permet donc d'établir que les monocouches fonctionnalisées par des groupement π (alcool benzylique, rétinol, pyrène méthanol) ou à base de molécules possédant un groupe conjugué (DOMSC) contiennent des électrons π pouvant participer à la conduction, alors que les monocouches non fonctionnalisées, sans groupement conjugué, sont exemptes de ces charges. Cependant ces électrons π participent très peu au transport DC perpendiculaire comme le prouve le caractère isolant observé par les mesures de conductivité DC. Ceci laisse à penser que ces électrons restent assez localisés. *Les chaînes alkyles entre le groupement π et le substrat ont donc un bon rôle isolant dans ces hétérostructures de type σ - π décrite schématiquement Figure II.3.*

4. Photoémission interne

Pour la mesure de photoémission interne les échantillons sont montés dans des boîtiers TO8 (**Figure III.6**) et placés dans l'enceinte d'un cryostat Workhorse M22 de Cryophysics équipé de fenêtres en silice fondue pour les mesures optiques dans la gamme 100-2200 nm.

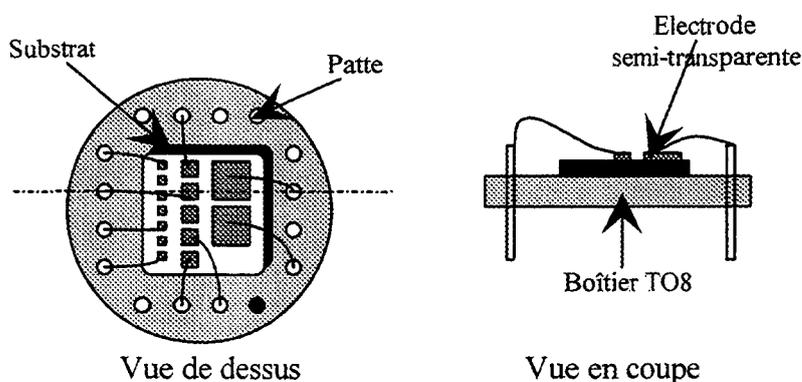


Figure III.6: *Vue de l'échantillon monté en boîtier TO8. Les connexions (substrat et électrodes) sont réalisées à la laque d'argent.*

Les mesures sont effectuées sur un banc optique (**Figure III.7**) équipé d'une source de lumière à lampe à arc au Xénon de 150W délivrant un spectre continu et intense dans l'ultraviolet. La lumière est focalisée sur la fente d'entrée d'un monochromateur de longueur focale 125 mm et d'ouverture F/3.7 équipé d'un réseau à échellettes à 1200 traits/mm blasé à 350 nm et utilisable dans la bande 170-1000 nm au maximum. La sortie du monochromateur est dirigée sur un modulateur mécanique (chopper) réglable en fréquence entre 1 Hz et 200 Hz. Le faisceau est ensuite collimaté à l'aide d'une lentille plan convexe en silice fondue (bande passante 100-2200 nm). Une partie de ce faisceau est dirigée à l'aide d'un miroir sur un détecteur pyroélectrique à amplificateur intégré (réponse 10^{-4} V/W à 10 Hz) relié à une détection synchrone pour obtenir une mesure du flux incident (normalisation du photocourant mesuré sur l'échantillon). L'autre partie du faisceau est focalisée sur l'échantillon à mesurer. Le faisceau lumineux est modulé par le chopper à basse fréquence (typiquement 5 Hz), ce qui permet, grâce à la technique de la détection synchrone, de ne retenir dans la mesure que la partie du courant due à la lumière focalisée sur l'échantillon (photocourant) et d'éliminer le bruit et le courant d'obscurité (réjection du bruit typique de 120dB à 1kHz). Le photocourant est amplifié par un préamplificateur de courant SR570 de Princeton Applied Research offrant

un gain maximal de 10^{12} V/A pour une bande passante de 0-10 Hz et un bruit résiduel de l'ordre du fA. En plus de la fonction d'amplification, le préamplificateur de courant possède une source de tension réglable entre -5 et +5 V par pas de 1 mV pour polariser l'échantillon ainsi qu'une source de courant variable pour compenser un offset éventuel (dans notre cas le courant d'obscurité de l'échantillon) et enfin une fonction de filtrage du signal entrant (passe bande, passe haut, passe bas). Le signal amplifié et filtré est envoyé sur une détection synchrone pour la mesure du photocourant. Les photocourants mesurés sont généralement inférieurs au pA, ce qui justifie l'utilisation de la technique de détection synchrone.

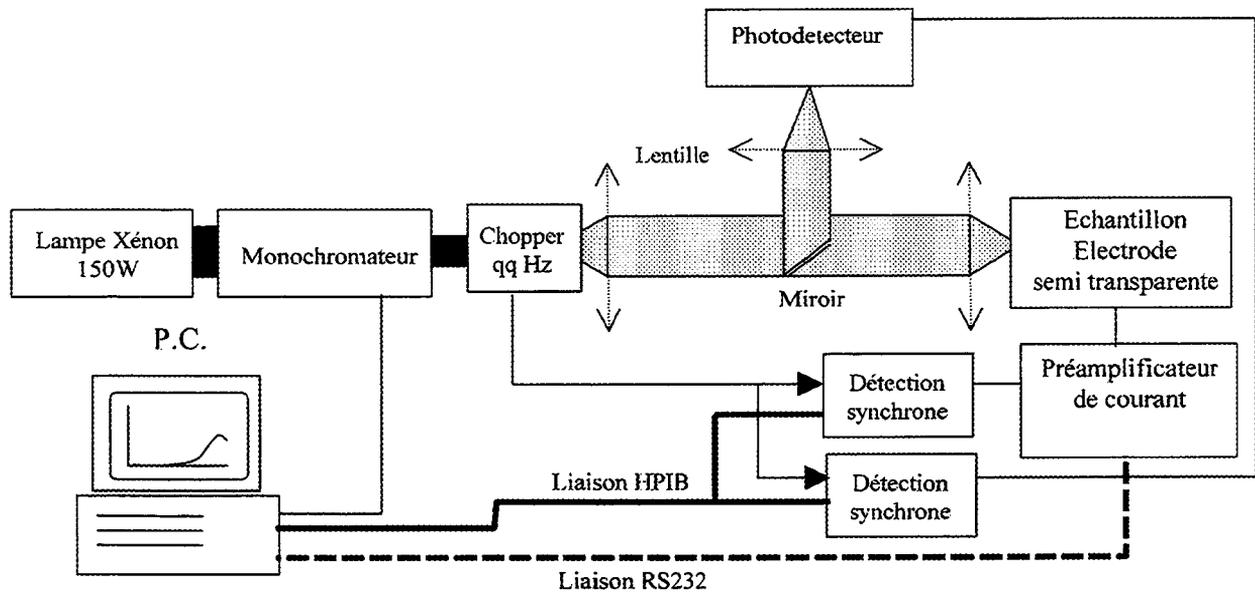


Figure III.7: Synoptique du banc de mesures de photoémission.

L'extraction des hauteurs de barrière aux interfaces se fait selon une méthode décrite par Powell (voir chapitre I, paragraphe C.2.c).¹¹ On trace la courbe du photocourant normalisé par le flux incident à la puissance 1/2 ou 1/3 selon la polarisation appliquée sur la grille en fonction de l'énergie des photons incidents. L'extrapolation de la droite obtenue à l'ordonnée nulle nous donne l'énergie de barrière au potentiel image près (chapitre I, paragraphe C.2.c). A polarisation de la grille positive (injection des électrons depuis le semi-conducteur), la puissance utilisée est 1/3 (distribution des électrons en énergie approximée par une rampe), tandis qu'à polarisation négative (injection des électrons depuis le métal), la puissance utilisée est 1/2 (distribution des électrons en énergie approximée par une marche).

Les résultats obtenus avec cette expérience sont résumés dans le **Tableau III.3**. On remarque que les hauteurs de barrière à l'injection des électrons sur les monocouches de chaînes alkyles (type σ , **Figure III.8**) terminées par des fonctionnalités simples (ényle, alcool, acide, brome) sont très proches des valeurs obtenues précédemment sur des monocouches d'alkylsilanes¹ terminées par un méthyle ($-\text{CH}_3$, $\phi_{\text{B}}=4.3\pm 0.15$ eV à $V_{\text{g}}<0$). *Ces hauteurs de barrière sont caractéristiques d'une monocouche compacte et ordonnée¹ et confirment les résultats obtenus en conductivité DC perpendiculaire* (couche isolante, chapitre III, paragraphe A.1) et par les caractérisations structurales (chapitre II).

Terminaison:	ϕ_{B} @ $V_{\text{g}}>0$ (eV)	ϕ_{B} @ $V_{\text{g}}<0$ (eV)
ényle (TETS)	4.2±0.1	4.1±0.1
alcool	4.1±0.1	3.9±0.1
acide carboxylique	4±0.1	4±0.1
brome	4.1±0.1	4.1±0.1
pyrène méthanol	3.9±0.1	3.9±0.1
alcool benzylique	3.8±0.1	non mesuré
rétinol	3.6±0.1	3.7±0.1
carbazole (DOMSC)	3.9±0.1	3.8±0.1

Tableau III.3: Hauteurs de barrières à l'injection des électrons du métal vers le semi-conducteur ($V_{\text{g}}<0$) et du semi-conducteur vers le métal ($V_{\text{g}}>0$) pour les différentes couches monomoléculaires.

Une petite décroissance de cette hauteur de barrière (de 0.2 à 0.4 eV) est observée sur les monocouches fonctionnalisées par un groupement π (type σ - π , **Figure III.9**). Cette décroissance, qui affecte relativement peu les caractéristiques de conductivité DC perpendiculaire (chapitre III, paragraphe A.1), peut être expliquée dans le cadre de l'approximation Wentzel-Kramers-Brillouin utilisée par Powell.¹¹ Dans ce cas, la transparence aux porteurs d'une barrière complexe (comportant par exemple deux hauteurs de barrière distinctes, une due à la chaîne alkyle, ϕ_{B1} , et l'autre due au groupement π , ϕ_{B2} , **Figure III.10**) sera approximée par une barrière moyenne $\overline{\phi_{\text{B}}}$ inférieure à la plus grande des deux barrières, ϕ_{B1} . Les valeurs mesurées dépendent peu du potentiel appliqué sur la grille des structures, la

variation due au potentiel image restant inférieure à la précision de la mesure (± 0.15 eV), comme dans le cas des monocouches d'alkylsilanes mesurées précédemment.¹

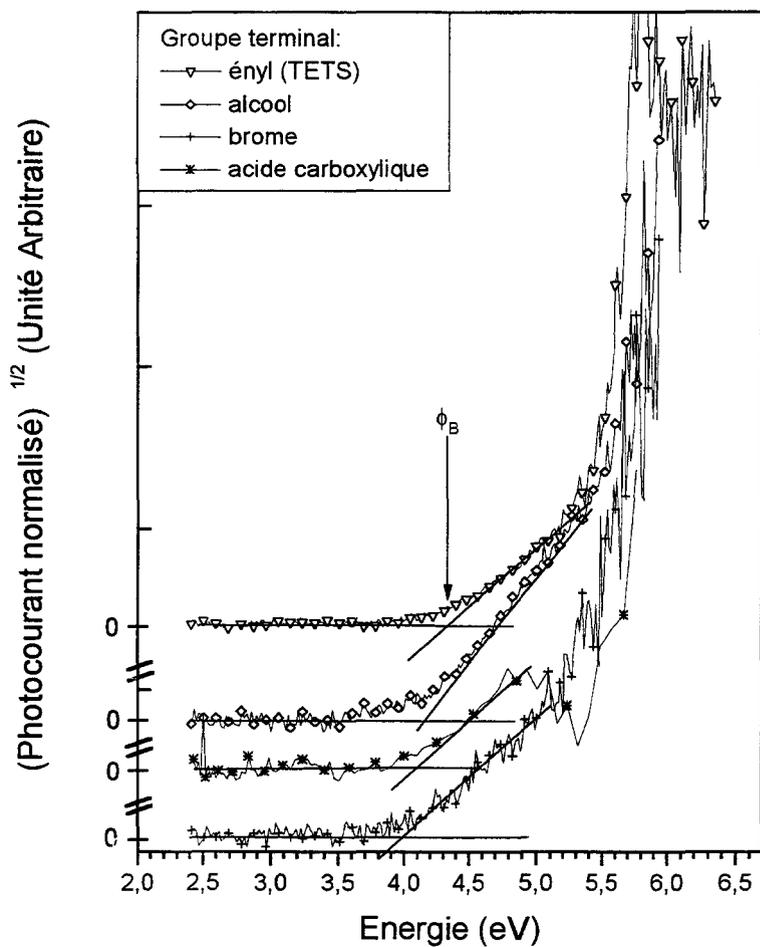


Figure III.8: Photocourant normalisé par le flux à la puissance $1/2$ pour les monocouches de chaînes alkyles, à $V_g < 0$

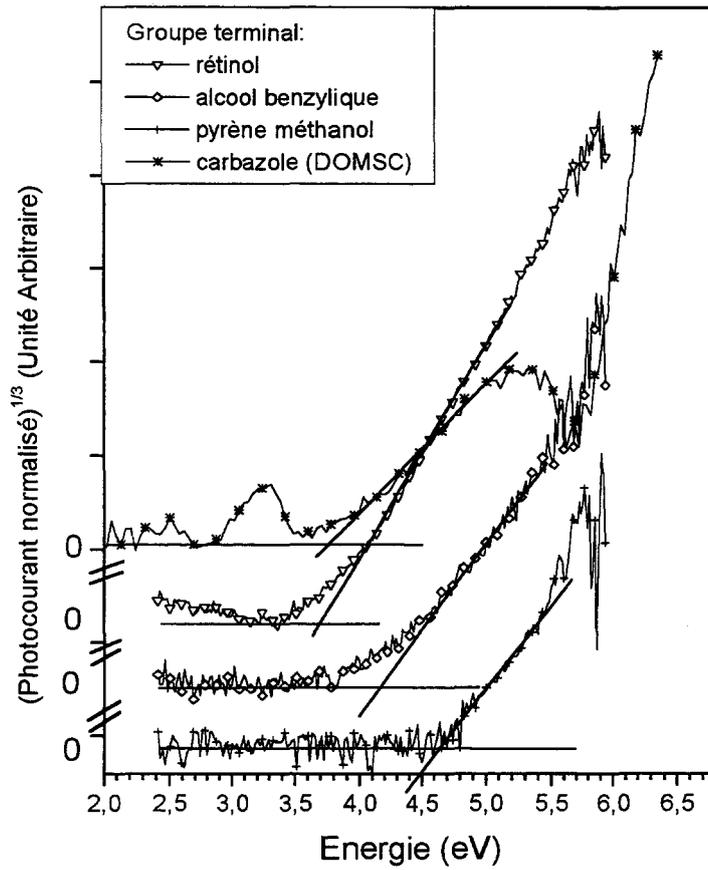


Figure III.9: Photocourant normalisé par le flux à la puissance $1/2$ pour les monocouches fonctionnalisées par un groupement π , à $V_g > 0$. La courbe du pyrène méthanol est décalée de 0.5 eV vers les hautes énergies par souci de clarté.

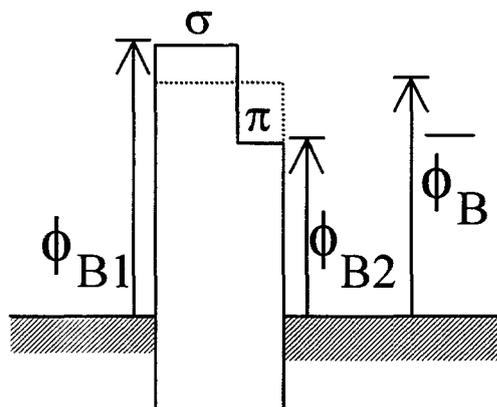


Figure III.10: Description de l'approximation de barrière moyenne.

5. Conclusion

Nous pouvons conclure au vu de ces résultats que les molécules utilisées dans notre étude permettent de réaliser des monocouches isolantes de qualité similaire aux monocouches d'alkyltrichlorosilanes¹ et que les modifications chimiques réalisées pour fonctionnaliser les terminaisons des monocouches n'affectent pas beaucoup ce caractère isolant (conductivité de l'ordre de 10^{-15} S/cm à faible champ, densité de courant inférieure à 10^{-7} A/cm² à 1 V) comme le montrent les mesures de conductivité DC. Les électrons π du groupement terminal, que celui-ci soit obtenu par modification chimique d'une monocouche de molécules précurseurs ou qu'il soit partie intégrante de la molécule à greffer, restent localisés car une délocalisation de ces électrons le long de la molécule entraînerait une augmentation de la conductivité DC perpendiculaire. Une réduction de la hauteur de barrière à l'injection des électrons et une légère augmentation de la constante diélectrique ϵ_r sont observées pour les monocouches comportant des électrons π . Les mesures de conductivité AC font également apparaître l'existence de ces électrons π . Ces informations sont en accord avec la bonne qualité structurale (compacité) des monocouches déduite des expériences décrites dans le chapitre précédent.

B. Transport parallèle

1. Caractéristiques DC

Les mesures sont réalisées sur le même banc que celui utilisé pour les mesures de conductivité DC perpendiculaire. La conductivité parallèle est mesurée sur un motif d'échelles de résistances (plots métalliques en aluminium espacés régulièrement tous les 40 μ m et de longueur supérieure ou égale au millimètre pour minimiser les effets de bord) évaporé à travers un masque mécanique. Cette technique permet d'obtenir la résistance due au contact métal/couche moléculaire (R_C) et la résistance de la couche moléculaire (R_{SAM}). Pour une distance entre plots donnée, la résistance totale mesurée est égale à $2 \times R_C + R_{SAM}$. Les couches monomoléculaires sont réalisées sur des lames de verre (isolant) pour s'affranchir des courants de fuite à travers le substrat, d'autant plus que la différence de potentiel appliquée entre les électrodes est élevée (supérieure à 10 Volts). Les mesures ont été réalisées sur trois monocouches à terminaisons π , obtenues par modification de surface (alcool benzylique et

rétinol) ou par greffage direct de la molécule σ - π (DOMSC). Les caractéristiques I(V) obtenues sont de type ohmique sur une plage de tension allant de -100 à +100 V.

Le calcul de la densité de courant J entre les deux électrodes est réalisé en supposant que seul le groupe terminal de type π participe à la conduction. La surface S traversée par le courant est alors la longueur de l'électrode multipliée par l'épaisseur théorique du groupement terminal π . Cette hypothèse est vérifiée en mesurant la conductivité parallèle ($\sigma_{//} \approx 10^{-14}$ S/cm) d'une monocouche d'alkylsilanes (OTS) sans fonctionnalité π , conductivité du même ordre de grandeur que la conductivité perpendiculaire (chapitre III, paragraphe A.1). On calcule la pente de la densité de courant en fonction de la tension appliquée ($\delta J/\delta V$) pour chaque distance inter-électrode. Le tracé (**Figure III.11**), linéaire, de la pente en fonction de l'inverse de cette distance nous donne la conductivité parallèle. Les valeurs de conductivité obtenues ($\sigma_{//} \approx 10^{-8}$ - 10^{-7} S/cm, **Figure III.11**) démontrent l'existence d'une forte anisotropie de conductivité ($\sigma_{\perp} \approx 10^{-15}$ S/cm **Figure III.3**, soit $\sigma_{//} / \sigma_{\perp} \approx 10^7$ - 10^8). Cette forte anisotropie est en bon accord avec celle observée sur des assemblages similaires (anthracène substitué par une chaîne latérale) réalisés par la technique de Langmuir-Blodgett.² Mais ces assemblages σ - π étaient toujours des assemblages multicouches (plus de 5 couches), la conductivité parallèle de ces films de LB (conduction par percolation)¹² chutant fortement quand le nombre de couches diminue à cause de la présence de défauts structuraux. Dans notre cas une seule monocouche suffit pour obtenir cette forte anisotropie de conduction ($\sigma_{//} / \sigma_{\perp} \approx 10^7$ - 10^8) car les groupements π couvrent, comme nous l'avons montré au chapitre II, la surface de la monocouche de façon "dense et ordonnée". Cette compacité permet un large recouvrement des orbitales π , donc une bonne conductivité parallèle. *A notre connaissance une telle anisotropie de conductivité, à l'échelle de la monocouche, n'avait jamais été observée.*

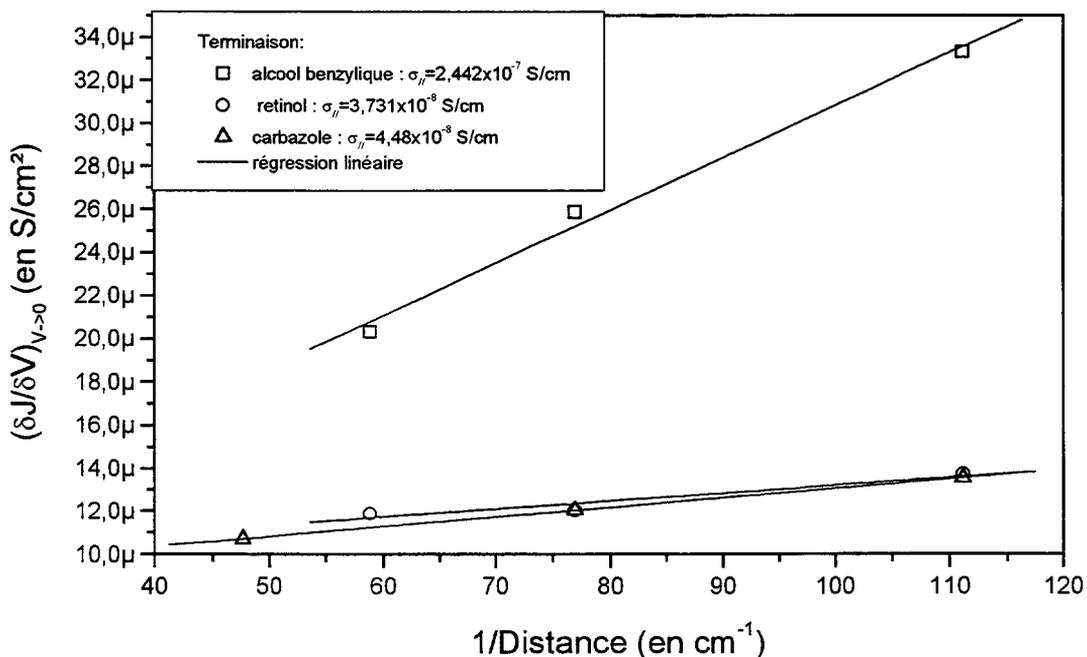


Figure III.11: Détermination de la conductivité parallèle de trois assemblages moléculaire de type σ - π .

2. Conductivité DC en température

Les mesures de conductivité parallèle DC en température sont réalisées sur des échantillons montés en boîtiers TO8 (**Figure III.6**) et placés dans l'enceinte d'un cryostat Workhorse M22 de Cryophysics. La régulation en température est assurée par un contrôleur Lakeshore et la mesure du courant est réalisée avec un pico-ampèremètre HP4140B. Les caractéristiques I(V) obtenues sont de type ohmique sur une plage de tension allant de -100 à +100 V jusqu'à des températures de 200K. La mesure à température plus faible est impossible étant donné la faiblesse des courants mesurés, qui tombent en dessous de 10 fA, résolution du HP4140B.

On observe que la conduction parallèle dans le plan des groupements π est activée thermiquement. L'énergie d'activation des porteurs est obtenue en faisant une régression linéaire sur les courbes de $\log(\text{conductance})$ en fonction de l'inverse de la température (diagramme d'Arrhénius, **Figure III.12**). La valeur trouvée (environ 0.6-0.8 eV) est en bon accord avec celle observée sur les assemblages multicouches d'anthracène substitué (0.72 eV).²

Elle est attribuée à l'énergie d'activation des électrons de la région la plus conductrice de l'assemblage (le plan des groupes terminaux de type π).

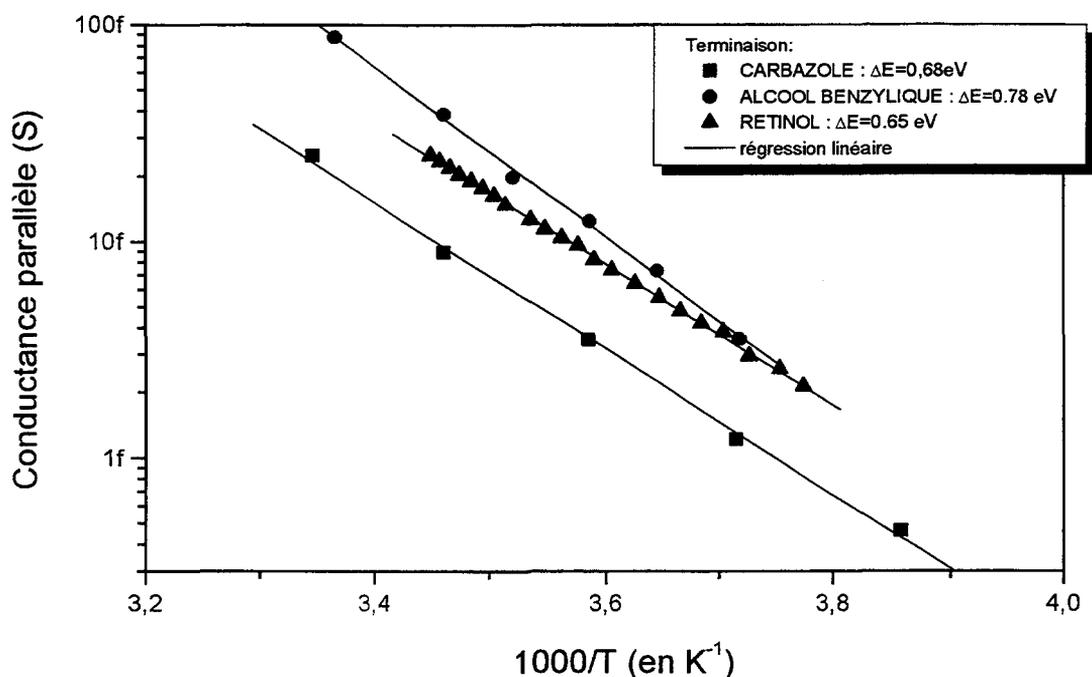


Figure III.12: Diagramme d'Arrhénius de la conductance (distance inter-électrodes de 90 μm) pour trois assemblages moléculaires de type σ - π .

Cette énergie d'activation, plus grande que celle observée habituellement dans les polymères conducteurs (en comparaison avec la monocouche de DOMSC, un film de poly-butyl-carbazole¹³, oligomère d'un dérivé du carbazole présente une énergie d'activation de l'ordre de 100 meV pour $T > 110\text{ K}$) peut être décomposée en deux parties. En supposant un mécanisme de conduction par saut à distance variable (VRH, voir chapitre III, paragraphe A.3), cette énergie d'activation serait due, d'une part à l'énergie nécessaire pour activer le mécanisme de conduction par saut entre les niveaux d'énergies localisés dans la bande interdite ($\delta \approx 100\text{ meV}$ en général) et d'autre part à l'énergie nécessaire (Δ) pour injecter les porteurs de l'électrode métallique vers les niveaux localisés dans la bande interdite (voir **Figure III.13**).

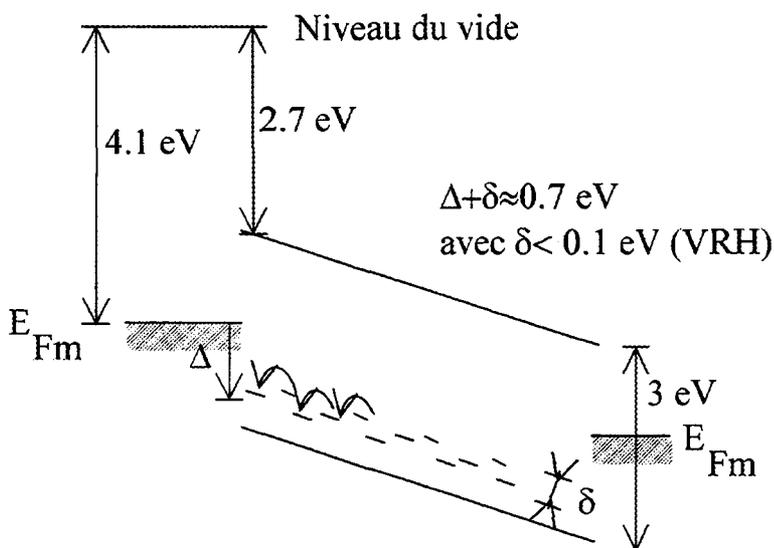


Figure III.13: Structure de bande de Al/carbazole/Al pour le transport parallèle dans le plan des groupements π (carbazole) du DOMSC, δ étant la largeur de la bande des états localisés.

3. Conclusion

Nous pouvons conclure au vu de ces résultats que les assemblages σ - π réalisés, soit par modification chimique d'une monocouche précurseur, soit par greffage direct d'une molécule σ - π , présentent un caractère semi-conducteur marqué dans la direction parallèle. Ce résultat peut être attribué au fait que les groupements fonctionnels de type π couvrent la surface avec une compacité proche de la compacité maximale, comme cela a été observé (chapitre II) lors de la caractérisation structurale de ces monocouches. Ce caractère semi-conducteur n'affecte en rien le caractère isolant de la monocouche (en transport perpendiculaire) comme le prouve l'anisotropie de conductivité ($\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} \approx 10^7$ - 10^8) que nous avons observée à l'échelle de la monocouche contrairement aux travaux menés sur des films de Langmuir-Blodgett.² Cette anisotropie importante rend la réalisation de dispositifs nano-électroniques à base de ces assemblages σ - π possible (voir perspectives).

REFERENCES CHAPITRE III

- ¹: (a) P. Fontaine, D. Goguenheim, D. Deresmes, D. Vuillaume, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 2256 (1993); (b) D. Vuillaume, J. Collet, P. Fontaine, D. Deresmes, *Proc. Essderc'93*, J.Borel, P.Gentil, J.P. Noblanc, A. Nouailhat and M. Verdone Ed., Editions Frontières, Gif-sur-Yvettes, (1993); (c) C. Boulas, J.V. Davidovits, F Rondelez, D. Vuillaume, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4797 (1996)
- ²: S.R. Wasserman, Y-T. Tao, G.M. Whitesides, *Langmuir* **5**, 1074 (1989)
- ³: "Physics of Semiconductor Devices, 2nd Edition", S.M. Sze Ed., Wiley & Sons, New-York (1981)
- ⁴: C. Boulas, "Contribution à l'étude des propriétés isolantes de monocouches d'alkyltrichlorosilanes auto-assemblées sur substrat de silicium", Thèse de l'Université de Lille I (1996)
- ⁵: J. Collet, "Les couches monomoléculaires organiques comme films isolants ultra-minces en micro-électronique: caractérisation", Rapport de DEA de l'Université de Lille 1 (1993)
- ⁶: D. Vuillaume, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **446**, W.L.Warren, R.A.B. Devine, M. Matsumura, S. Cristoloveanu, Y. Homma, J. Kanicki Eds., 79 (1996)
- ⁷: A.K. Jonscher, *Nature* **253**, 717 (1975)
- ⁸: M.H. Nathoo, A.K. Jonscher, *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **4**, L301 (1971)
- ⁹: G.G. Roberts, T.M. McGinnity, W.A. Barlow, P.S. Vincett, *Thin Solid Films* **68**, 223 (1980)
- ¹⁰: G.G. Roberts, P.S. Vincett, W.A. Barlow, *J. Phys. C: Solid. State Phys.* **11**, 2077 (1978)
- ¹¹: R.J. Powell, *J. Appl. Phys.* **34**, 1793 (1964)
- ¹²: L. Aguilhon, "Réalisation et caractérisation de transistors à effet de champ à base de couches de Langmuir-Blodgett conductrices", Thèse de l'Université de Paris XI (1995); L. Aguilhon, J.P. Bourgoin, A. Barraud, P. Hesto, *Synthetic Metals* **71**, 1971 (1995)
- ¹³: O. Brihaye, "Réalisation d'un pont TBF pour la mesure de la permittivité complexe. Caractérisation de polymères électroactifs en vue de l'étude de faisabilité de transistors MISFET", Thèse de l'Université de Lille I (1992)

**CHAPITRE IV:
APPLICATION DES COUCHES
MONOMOLECULAIRES AUTO-
ASSEMBLEES: LES TRANSISTORS**

Chapitre IV. Application des couches monomoléculaires auto-assemblées : Les Transistors

A. Intérêts et objectifs

Nous avons réalisé deux dispositifs à base de couche monomoléculaire auto-assemblée, un transistor à effet de champ à grille isolée (MISFET) et un transistor film mince à semi-conducteur organique (OTFT). Les dimensions (longueurs de grille, épaisseur de l'isolant de grille) de ces deux dispositifs seront nanométriques (25-50 nm et 2 nm respectivement).

En effet, dans le cas des MISFET silicium, la réduction de la longueur de canal en-dessous de 100 nm nécessite l'utilisation d'isolant de grille d'épaisseur inférieure à 4 nm, épaisseur limite pour un oxyde de qualité électrique acceptable. Les couches monomoléculaires d'alkylsilanes sont donc des candidates idéales pour cette application car bien que d'épaisseur nanométrique (1.9 nm pour la monocouche de TETS), elles présentent une excellente qualité isolante (voir chapitre III). L'utilisation des couches monomoléculaires en tant qu'isolant de grille des transistors à effet de champ dans les mémoires programmables et effaçables électriquement (E²PROM) présenterait aussi un intérêt. En effet des études récentes¹ montrent qu'en dessous d'une épaisseur de 9 nm d'oxyde de grille, la rétention des données (une durée de rétention de dix ans représente une fuite de moins d'un électron par jour pour un dispositif de 0.35 µm de longueur de grille) n'est plus suffisante à cause du courant de fuite de grille. Une couche monomoléculaire déposée sur l'oxyde permettrait donc de bloquer ce courant de fuite rédhibitoire. Nous chercherons donc à tester la possibilité d'intégrer l'utilisation de couches monomoléculaires dans une technologie silicium.

L'utilisation de OTFT pour fabriquer des circuits intégrés² tout organiques est une alternative intéressante aux technologies silicium utilisées dans certaines applications (par exemple cartes à puces, électronique souple...). Cependant, pour obtenir des fréquences de travail suffisantes (au moins la dizaine de kilo-Hertz) et améliorer la commande (diminution de la pente sous le seuil) il faut diminuer les longueurs de grille (actuellement quelques microns) et l'épaisseur d'isolant de grille (actuellement environ 300 à 500 nm). Nous chercherons à pousser ce concept de réduction des dimensions dans ses limites en réalisant des OTFT à couche

monomoléculaire comme isolant de grille (épaisseur de l'isolant d'environ 2 nm) et à canal de longueur nanométrique (environ 50 nm).

B. Le Transistor à effet de champ à isolant organique

Le transistor à effet de champ à grille isolée (MISFET, **Figure IV.1**) est un dispositif quadripolaire³ fabriqué sur un substrat semi-conducteur dopé n (respectivement p). Deux régions, appelées source et drain sont fortement dopées de type p+ (respectivement n+) par implantation ou par diffusion. Un contact métallique, appelé grille, est disposé sur une couche isolante entre les deux régions de source et de drain. Les paramètres du dispositif sont la longueur (L) du canal séparant les deux zones de source et de drain, la largeur (W) du canal, l'épaisseur (d) de l'isolant, la profondeur (r_j) des zones de source et drain et le dopage (N_D , respectivement N_A) du substrat. La source est prise comme référence de potentiel. Le substrat peut être mis au potentiel de référence ou en inverse (potentiel V_{BS} tel que la jonction source-substrat soit bloquée). Quand aucun potentiel n'est appliqué sur la grille^f (ou bien un potentiel suffisant pour mettre la capacité métal/isolant/semi-conducteur en régime d'accumulation^g), le circuit électrique source-drain correspond à deux jonctions p-n mises tête-bêche. Dans ce cas, aucun courant, autre que le courant de fuite en inverse des jonctions ne passe entre la source et le drain. Quand on applique une tension de grille V_G suffisamment négative (respectivement positive) pour former une zone d'inversion des porteurs^h entre les deux contacts source et drain (capacité MIS en régime d'inversion), les deux zones de source et drain de type p+ (respectivement n+) sont connectées par un canal conducteur de type p (respectivement n). Dans ce cas, un courant de trous (respectivement d'électrons) peut circuler entre le drain et la source si un potentiel négatif (respectivement positif) V_D est appliqué sur le contact de drain. La conductance de ce canal peut être modulée par la tension appliquée sur la grille.

^f: On considère le cas du transistor MISFET canal p à enrichissement (normalement bloqué).

^g: En régime d'accumulation, les porteurs majoritaires -électrons (respectivement trous)- sont accumulés à l'interface semi-conducteur/isolant.

^h: En régime d'inversion, les porteurs minoritaires -trous (respectivement électrons)- sont accumulés à l'interface semi-conducteur/isolant.

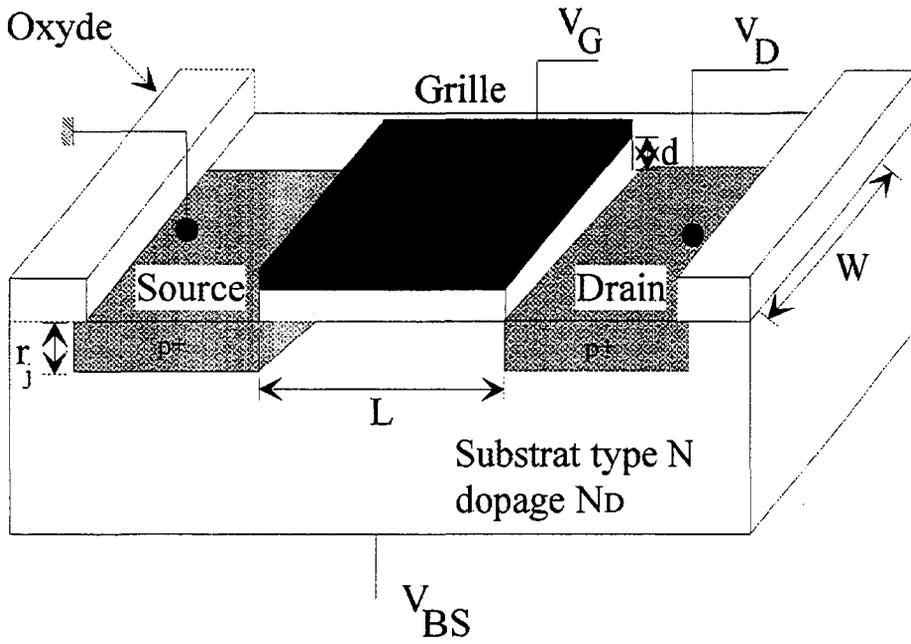


Figure IV.1: Description schématique d'un transistor p-MISFET.

L'équation IV.1 décrivant le fonctionnement du transistor MISFET est obtenue en résolvant l'équation de Poisson hors équilibre sur la structure décrite à la **Figure IV.1**.

$$I_D = \mu C_i \frac{W}{L} \left[(V_G - V_T)V_D - \lambda \frac{V_D^2}{2} \right] \text{ dans la zone linéaire (i.e. } V_G - V_T > V_D) \quad (\text{IV.1})$$

$$I_{Dsat} = \mu C_i \frac{W}{L} \left[\frac{(V_G - V_T)^2}{2\lambda} \right] \text{ dans la zone saturée (i.e. } V_G - V_T < V_D)$$

avec I_D le courant de drain, C_i la capacité par unité de surface de l'isolant, μ la mobilité des porteurs dans le canal (porteurs minoritaires), V_T la tension de seuil à partir de laquelle le transistor conduit, λ un nombre sans dimension valant environ 1.1 traduisant la variation de la charge de déplétion le long du canal. A partir de ces équations, nous pouvons calculer, entre autres, la conductance du canal g_D et la transconductance g_m du dispositif définies comme suit (équations IV.2), ainsi que la pente sous le seuil S du transistor qui est la variation de potentiel de grille nécessaire pour réduire le courant de drain d'une décade, pour des tensions de grille inférieure à la tension de seuil V_T .

$$g_D \equiv \left. \frac{\partial I_D}{\partial V_D} \right|_{V_G = \text{const.}} = \mu C_i \frac{W}{L} (V_G - V_T) - \lambda \mu C_i \frac{W}{L} V_D \quad (\text{IV.2})$$

$$g_m \equiv \left. \frac{\partial I_D}{\partial V_G} \right|_{V_D = \text{const.}} = \mu C_i \frac{W}{L} V_D$$

$$S \equiv \ln 10 \cdot \frac{dV_G}{d(\ln I_D)} \approx \frac{kT}{q} \ln 10 \cdot (1 + C_D / C_i)$$

avec C_D la capacité de déplétion du semi-conducteur par unité de surface. La pente sous le seuil S est affecté par les défauts d'interfaces entre le semi-conducteur et l'isolant, la capacité due à ces défauts se mettant en parallèle avec la capacité de déplétion du semi-conducteur. Dans ce cas la pente sous le seuil vaut:

$$S(\text{avec défauts}) = S(\text{sans défauts}) \times \frac{1 + (C_D + C_{it})/C_i}{1 + C_D/C_i} \quad (\text{IV.3})$$

avec $C_{it} = qD_{it}$ la capacité due à la densité de défauts D_{it} .

1. Principe du transistor à effet de champ à contacts Schottky

Le fonctionnement de ce type de dispositif à contact Schottky⁴ (SB-MISFET pour Schottky barrier metal/insulator/semiconductor field effect transistor) est légèrement différent de celui décrit précédemment. En effet la mise en conduction du dispositif est liée à la variation de la hauteur de barrière Schottky entre le canal et le contact Schottky (**Figure IV.2**). Cette hauteur de barrière est contrôlée par le type du semi-conducteur en contact avec le métal (type n ou p). La tension de grille contrôle le type du canal (passage de l'accumulation vers l'inversion) ce qui module la hauteur de barrière Schottky entre le canal et les contacts de source et de drain. Pour minimiser le courant de fuite dans l'état bloqué, un métal qui présente la plus grande hauteur de barrière possible avec le substrat doit être choisi. Dans ce cas, la hauteur de barrière avec le canal sera la plus faible possibleⁱ et le contact métal/canal sera quasiment ohmique (hauteur de barrière à l'injection très petite). Le courant de drain est du à deux mécanismes d'injection possibles, une injection de type thermo-ionique au dessus de la barrière et un courant tunnel à travers la barrière⁴ (équation IV.4).

ⁱ: hauteur de barrière sur type p + hauteur de barrière sur type n \approx bande interdite du semi-conducteur.

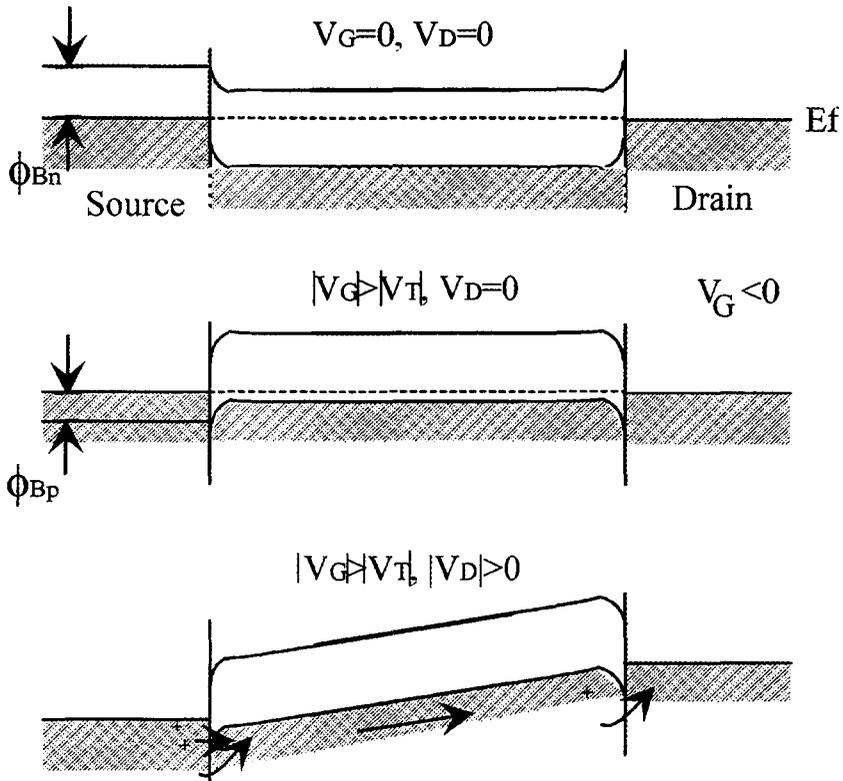


Figure IV.2: Diagramme de bande à la surface du semi-conducteur dans un dispositif SB-MISFET canal p. En haut, condition d'équilibre; au milieu, la surface est en inversion; en bas, une tension de drain est appliquée, un courant (tunnel et thermo-ionique) peut circuler (d'après [4]).

$$I_D = \mu C_i \frac{W}{L} \left[(V_G - V_T) V_D - \lambda \frac{V_D^2}{2} \right] = I_{D \text{ thermo-ionique}} + I_{D \text{ tunnel}}$$

$$I_{D \text{ thermo-ionique}} = A A^* x T^2 \exp(\phi_B / kT) [1 - \exp(qV_s / kT)] \quad (\text{IV.4})$$

$$I_{D \text{ tunnel}} \propto \exp \left[-\frac{4 \sqrt{2m^*} (\phi_{Bp})^{\frac{3}{2}}}{3 q \hbar E} \right]$$

avec A^* la constante de Richardson, ϕ_B la hauteur de barrière à l'injection (pour les électrons ϕ_{Bn} ou les trous ϕ_{Bp}) et V_s la chute de potentiel entre la source et le canal, m^* la masse effective des trous et E le champ électrique appliqué entre la source et le drain, A l'aire à travers laquelle le courant circule, \hbar la constante de Planck, k la constante de Boltzmann, T la température et q la charge de l'électron.

Tucker et al.⁵ ont récemment suggéré, à partir de simulations que ce type de dispositif permet d'atteindre des longueurs de grille largement sub-microniques (≈ 50 nm) sans être gêné par des effets de canal court, sous réserve d'utiliser un isolant de grille suffisamment fin (équation IV.5). Nous nous baserons donc sur les résultats obtenus sur les couches monomoléculaires en tant qu'isolant pour tester ce concept et réaliser des transistors à effet de champ nanométriques, $L=25$ nm, (SB-MMSFET pour Schottky barrier metal/monolayer/semiconductor field effect transistor). La condition limite de fonctionnement dans un régime de type "canal long" est définie par:

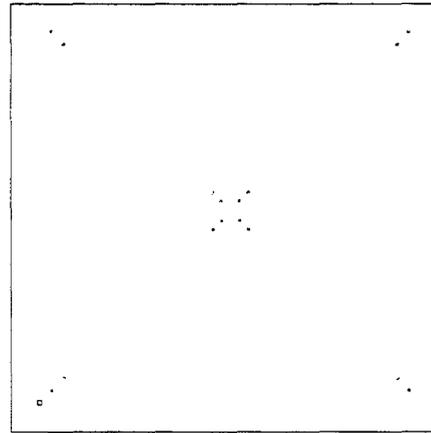
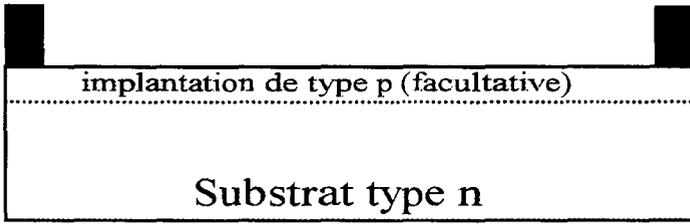
$$L > 4\tilde{d} \text{ avec } \tilde{d} = (\varepsilon_s/\varepsilon_i)d \quad (\text{IV.5})$$

avec ε_s la permittivité diélectrique du semi-conducteur, ε_i la permittivité diélectrique de l'isolant et d l'épaisseur de l'isolant. Dans notre cas (isolant= couche moléculaire+oxyde natif, $\varepsilon_i \approx 2.5-2.7$, $d \approx 3$ nm) cette limite serait égale à environ 60 nm.

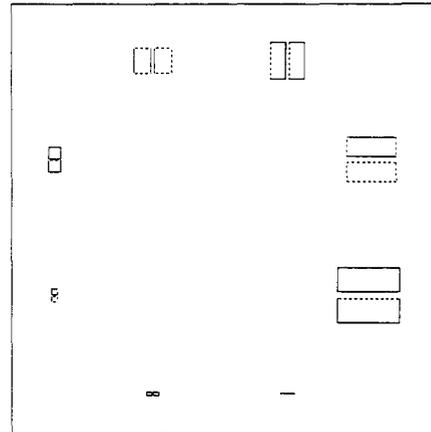
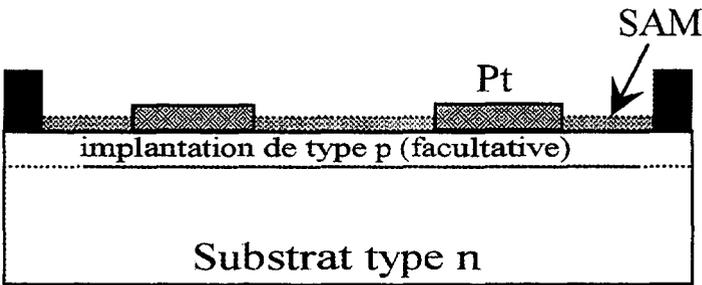
2. Fabrication et problèmes technologiques

Nous utilisons une technologie à drain et source Schottky^{3,4,5} (pas de zones de drain et source dopées) et à grille non auto-alignée (la technologie de grille auto-alignée se sert de la grille comme masque pour la fabrication des zones de drain et de source, ce qui permet d'obtenir une grille correctement positionnée au centre des zones de source et drain sans recourir à l'utilisation de marques de repérage du dispositif). Une description des étapes de fabrication du dispositif est donnée **Figure IV.3** ainsi que **Tableau IV.1**. L'écriture des motifs se fera par lithographie électronique dans une résine électro-sensible (PMMA) étalée à la tournette en couche simple (marques de repérage) ou en bicouche de sensibilités au faisceau électronique différentes (la couche la plus sensible étant étalée la première), recuite en étuve à 170 °C. Cette technique permet de faciliter le Lift-Off du métal quand les épaisseurs de résine sont faibles et les motifs de petites dimensions.

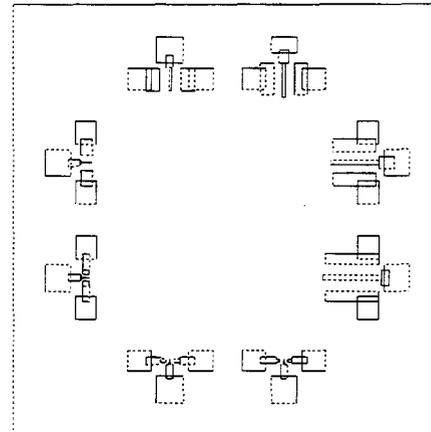
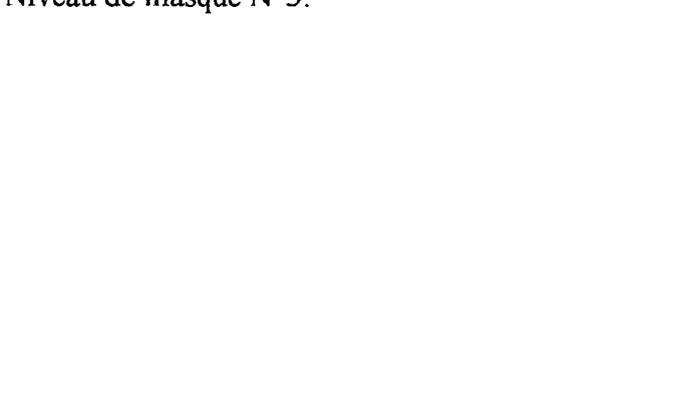
Niveau de masque N°1:
 Marques de repérage Pt/Au 250 nm d'épaisseur



Niveau de masque N°2:
 Jonctions drain et source Pt 10 nm d'épaisseur
 Dépôt de la couche moléculaire.



Niveau de masque N°3:



Niveau de masque N°4:
 Contacts et Reports de contacts
 grille, drain et source aluminium 15 nm

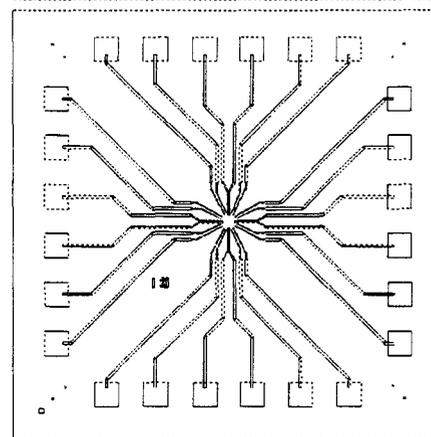
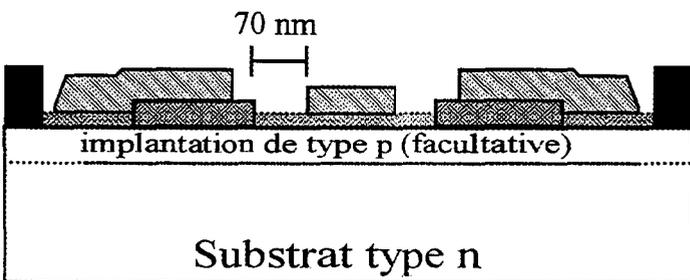


Figure IV.3: Description schématique de la fabrication du SB-MMSFET.

Etape:	Opérations réalisées dans l'étape:
Nettoyage du substrat	Dégraissage Chloroforme + Ultrasons 5 mn Nettoyage solution Piranha H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ (2/1), 10 mn, rinçage EDI ^j , séchage.
Réalisation des marques de repérage	Résinage résine électro-sensible PMMA 950 K, 470 nm, recuit 170 °C 30 mn en étuve Insolation masque niveau 1 (20 keV) Révélation du motif IPA/MIBK ^k (2/1), 50 s, rinçage IPA Métallisation Pt/Au 25 nm/225 nm, 5 Å/s Lift-Off acétone, rinçage IPA, séchage
Réalisation des jonctions de drain et de source	Résinage résine électro-sensible PMMA bicouche (60 nm 450 K+ 60 nm 950 K), deux recuits 170 °C 30 mn en étuve, un pour chaque couche de PMMA Insolation masque niveau 2 (100 keV) Révélation du motif IPA/MIBK (2/1), 50 s, rinçage IPA Décapage de l'oxyde natif, HF 1% 10 s, rinçage EDI, séchage Métallisation Pt 10 nm, 5 Å/s. La métallisation est précédée d'un décapage in situ par plasma d'argon Lift-Off acétone, rinçage IPA, séchage
Dépôt de la couche monomoléculaire	Nettoyage Chloroforme + Ultrasons 5 mn Nettoyage selon descriptif donné paragraphe II. A. 1, sauf pour la solution Piranha: solution Piranha diluée: H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /H ₂ O 2/1/5 10 mn. Silanisation selon descriptif donné paragraphe II. A. 1 avec la molécule TETS. Oxydation de la terminaison ényle en acide carboxylique selon mode opératoire décrit paragraphe II. A.2
Réalisation de la grille aluminium, des contacts sur les jonctions drain source, et des reports de contacts	Résinage résine électro-sensible PMMA bicouche (60 nm 450 K+ 60 nm 950 K), deux recuits 170 °C 30 mn en étuve, un pour chaque couche de PMMA Insolation masque niveau 3 (100 keV) Insolation masque niveau 4(100 keV) Révélation du motif IPA/MIBK 2/1, 50 s, rinçage IPA Métallisation Al 15 nm, 5 Å/s. Lift-Off acétone, rinçage IPA, séchage

Tableau IV.1: Détail des étapes de fabrication du SB-MMSFET.

^j EDI: Eau Desionisée à 18 MΩ, qualité standard utilisée en micro-électronique.

^k IPA: alcool isopropylique, MIBK: methyl-isobutyl cétone.

Dans la mesure où aucun métal ne donne une grande hauteur de barrière sur du silicium de type p, le substrat sera de type n et le métal des contacts de source et de drain sera du platine, qui présente une hauteur de barrière de l'ordre de 0.9 eV sur du silicium de type n³ (donc environ 0.2 eV sur du silicium de type p). Notre transistor sera donc un SB-MMSFET canal p. L'utilisation d'un substrat relativement peu dopé (type n, $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) nous garantit par ailleurs un courant de fuite en inverse le plus faible possible (plus le semi-conducteur est dopé, plus le courant de fuite en inverse est élevé).³ La grille du dispositif sera en aluminium, métal compatible avec les couches monomoléculaires (pas de détérioration des caractéristiques isolantes de la monocouche comme c'est le cas avec d'autres métaux).⁶ La grille de notre dispositif n'étant pas auto-alignée, il faut prévoir un interstice -70 nm- (voir **Figure IV.3**) entre les zones de drain et de source et la grille (pour éviter les courts-circuits et pour respecter la tolérance sur le positionnement du faisceau d'écriture par électrons). Cet interstice est un facteur de dégradation des performances du dispositif^{7,8} car il introduit une petite zone de type n entre le canal et les contacts de source et de drain. Cette petite zone de type n a pour effet d'augmenter la hauteur de barrière effective entre le contact Schottky et le canal.⁹ Un autre point important qui peut affecter les caractéristiques du dispositif est la qualité du contact Schottky. En effet, la hauteur de barrière Schottky, le courant de fuite en inverse et la résistance série du contact sont autant de paramètres contrôlés par la qualité de l'interface métal/semi-conducteur. Les dispositifs réalisés auront un rapport W/L de 10 et des longueurs de grille de 1 μm , 0.8 μm , 0.6 μm , 0.4 μm , 0.2 μm , 0.1 μm , 50 nm et 25 nm. La plaquette est implantée type p en surface sur une profondeur d'environ 70 nm (**Figure IV.4**) avec une concentration maximale de 10^{18} cm^{-3} (dose= $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ à une énergie de 10 keV). L'implantation en surface permet de se rapprocher du transistor à déplétion (normalement passant, décalage de V_T vers les tensions positives), car le canal, de type p, préexiste du fait de l'implantation. La solution de nettoyage avant silanisation (Piranha) sera diluée dans cinq volumes d'eau desionisée pour éviter de détériorer les métaux des contacts de drain et de source. La terminaison de la couche monomoléculaire (TETS) servant d'isolant est modifiée en acide carboxylique pour des raisons d'adhérence de la résine PMMA, les terminaisons méthyle ou ényle ayant une énergie de surface trop faible (cf. chapitre II) pour permettre un résinage correct.

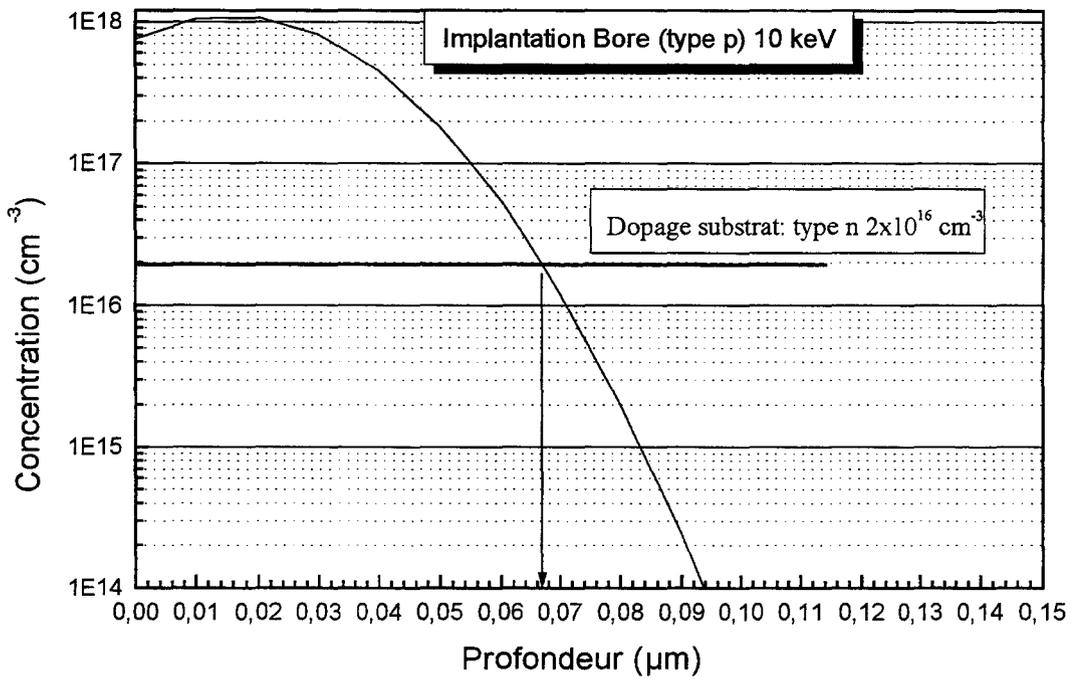
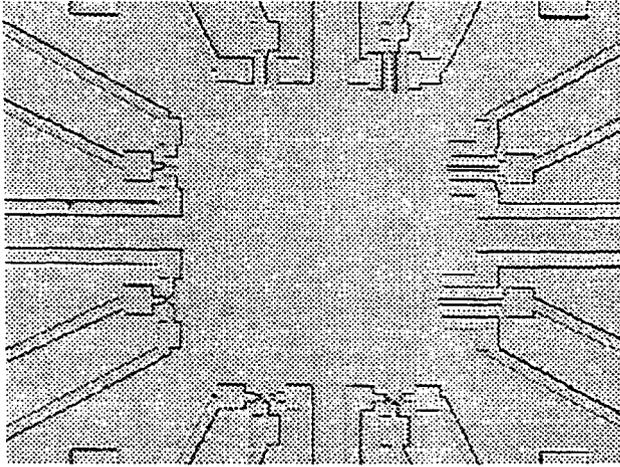
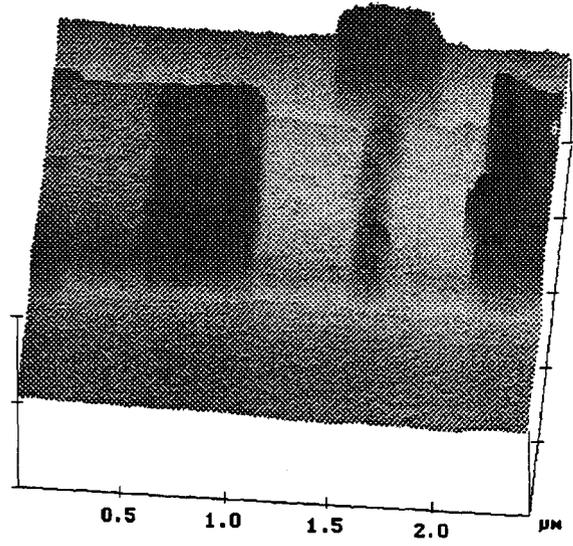


Figure IV.4: Implantation de type p en surface: profil calculé de concentration des dopants.

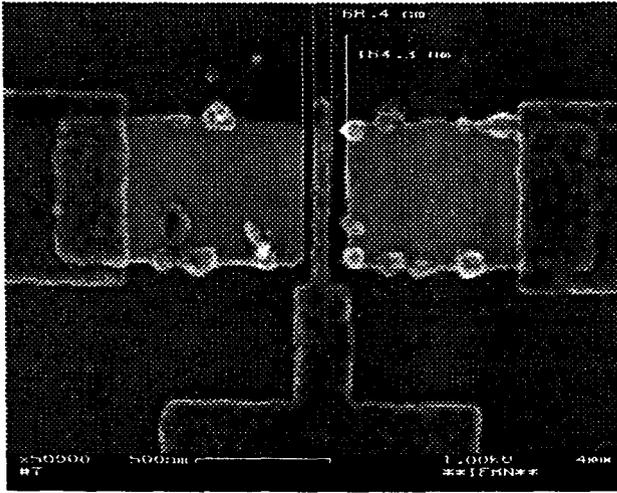
Les dispositifs, une fois réalisés sont examinés (**Figure IV.5**) au microscope optique, au microscope électronique à balayage (MEB) et au microscope à force atomique (AFM) pour vérifier le bon déroulement de la fabrication. La **Figure IV.5** ne présente pas de dispositif de 25 nm de longueur de grille pour des raisons de difficultés de visualisation (peu de dispositifs de 25 nm complets, déformation voire même vaporisation de la grille sous l'effet du faisceau électronique du MEB). Cependant des grilles isolées (pas de jonctions Schottky) de 19 nm de long ont pu être observées.



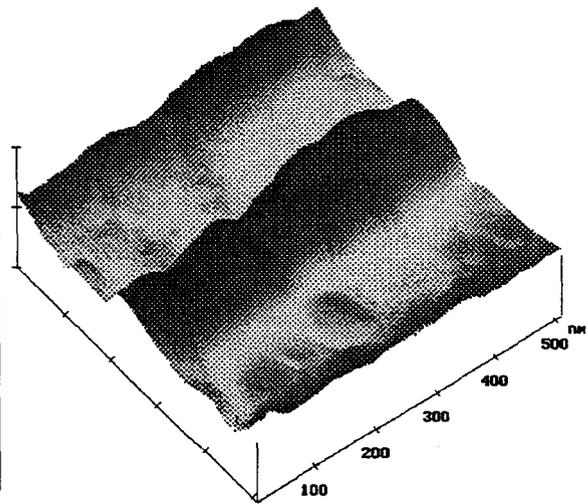
Vue d'ensemble du dispositif SB-MMSFET en microscopie optique.



Vue en AFM d'un transistor de 100 nm de longueur de grille.



Vue au MEB d'un transistor de 50 nm de longueur de grille.



Vue en AFM de l'interstice -70 nm- entre une grille de 50 nm et le contact Schottky.

Figure IV.5: Photographies des dispositifs SB-MMSFET réalisés.

3. Tests électriques, $I_D(V_D)$, $I_D(V_G)$, mobilité

Les mesures des caractéristiques $I_D(V_G, V_D)$ sont effectuées avec un pico-ampèremètre HP4140B relié à un banc de mesure sous pointes. La source du transistor et le substrat sont connectés à la masse, le courant de drain I_D est mesuré en fonction de la tension de grille V_G pour différentes tension de drain V_D .

a) Tests électriques préliminaires

Une mesure du courant des diodes Schottky, ainsi que du courant de fuite de la capacité MMS (métal/monocouche/semi-conducteur) est faite avant de mesurer les caractéristiques du transistor. Cependant, en l'absence d'isolant épais sous les reports de contact, ce courant de grille est composé du courant de fuite de la grille elle-même et du courant de fuite du plot de contact de la grille d'une surface totale de 10^{-4} cm^2 . Cette mesure nous informe malgré tout de la qualité électrique de la monocouche à proximité de la grille et nous permet de vérifier l'innocuité de l'étape de lithographie qu'elle subit (recuit de la résine, insolation électronique et développement).

Par comparaison avec les monocouches (TETS, terminaison COOH) n'ayant pas subi d'étape de technologie (cf. chapitre III), les mesures du courant de fuite de la grille et du plot (**Figure IV.6**) montrent que l'étape de lithographie ne modifie pas les caractéristiques électriques de la monocouche malgré le recuit de la résine ($170 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant une heure sous atmosphère ambiante, la résine protège la monocouche de l'oxygène ambiant) et l'insolation électronique (faisceau électronique à 100 keV avec une dose maximale de $400 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). En effet, la température de recuit utilisée est bien inférieure à la température maximale que la monocouche peut supporter (voir chapitre II). En ce qui concerne l'insolation par le faisceau électronique, nos mesures par AFM sur une couche monomoléculaire d'OTS insolée à 100 keV jusqu'à des doses de $1000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ne montrent aucune modification de la couche monomoléculaire (pas de destruction de la couche monomoléculaire aux endroits insolés). Ces doses sont très inférieures à celles utilisées par Sondag-Huethorst et al.¹⁰ (entre 10 et $1000 \text{ mC}/\text{cm}^2$ à 50 keV) pour effectuer la lithogravure de monocouches d'alkyl-thiol sur l'or. Cependant, Lercel et al.¹¹ montrent que la dose critique (dose à partir de laquelle la couche

monomoléculaire est détruite) est de l'ordre de $160 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ à 50 keV pour des monocouches d'OTS sur silicium. Ces différences de doses ne sont pas clairement expliquées, mais on peut supposer que des différences de la structure moléculaire de la monocouche (compacité, ordre) influencent sa sensibilité au faisceau d'électrons. Qui plus est, dans le cas des transistors, la couche monomoléculaire est recouverte d'une couche de PMMA d'environ 120 nm d'épaisseur qui diminue légèrement l'irradiation reçue par la monocouche.

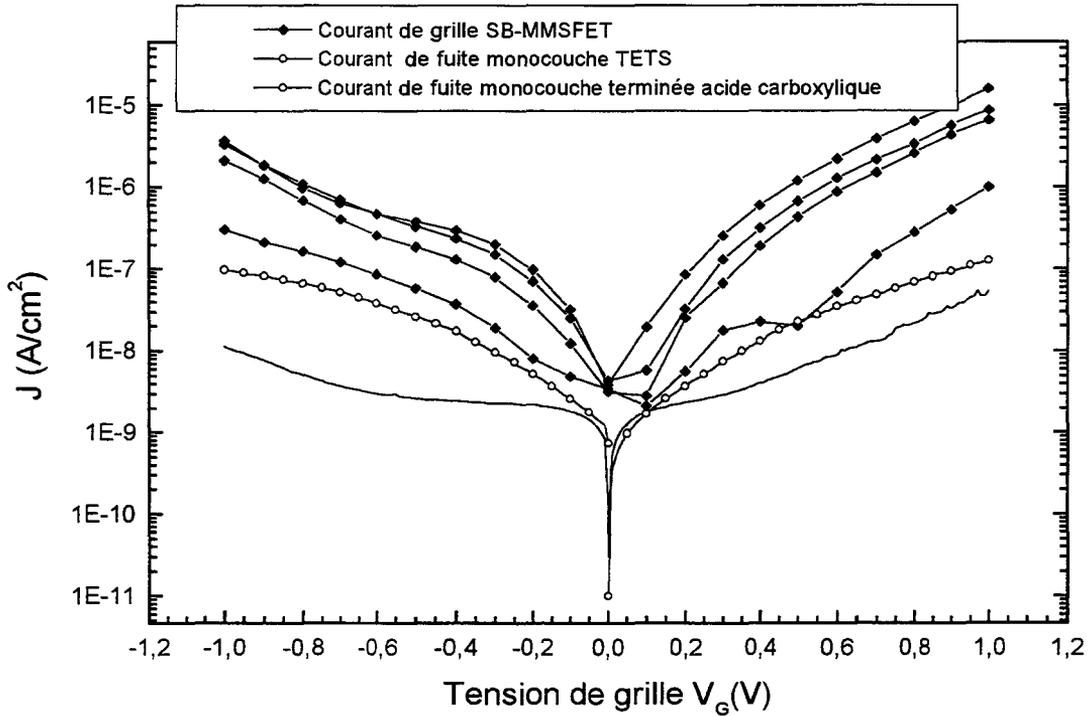


Figure IV.6: Courants de fuite de grille+plot typiquement observés.

Les mesures des caractéristiques $I(V)$ des diodes Schottky de source et drain montrent un bon comportement en inverse (**Figure IV.7**) avec une densité de courant en inverse n'excédant pas $10^{-1} \text{ A}/\text{cm}^2$ à 1.5 V et un courant de saturation J_s d'environ $3.5 \times 10^{-3} \pm 2.5 \times 10^{-3} \text{ A}/\text{cm}^2$ (obtenu en extrapolant à 0 volt le courant mesuré en direct).

Le calcul du facteur d'idéalité $n \equiv \frac{q}{kT} \frac{\partial V}{\partial (\ln J)}$ donne $n = 1.71 \pm 0.2$. Cette valeur est assez éloignée de $n \approx 1$, valeur

attendue pour une diode Schottky sur matériau faiblement dopé ($N < 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Cela peut s'expliquer par la présence de la couche de type p à 10^{18} cm^{-3} en surface qui transforme le contact Schottky en un contact quasi ohmique pour une polarisation de la diode en direct. En direct, les diodes présentent des densités de courant de l'ordre de $1000 \text{ A}/\text{cm}^2$ à 1.5 V.

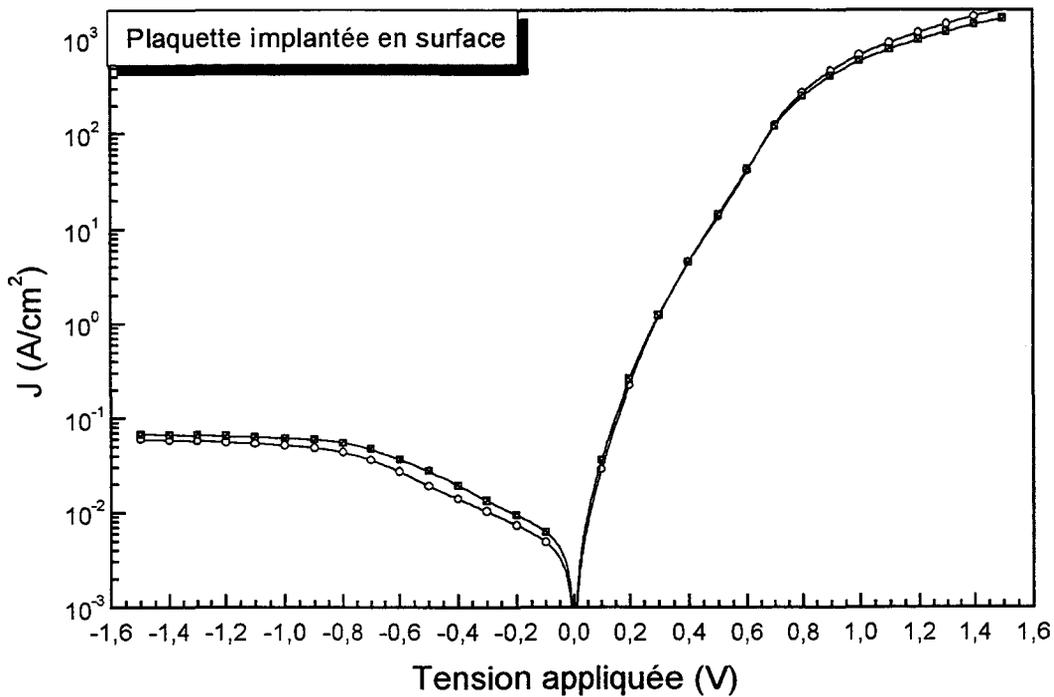


Figure IV.7: Caractéristiques $J(V)$ typiques des diodes Schottky de source et drain.

b) Caractéristiques des transistors

Nous distinguerons deux régimes de fonctionnement différents. Le premier, appelé type "canal long" est reconnaissable à l'invariance des valeurs de pente sous le seuil et de tension de seuil quelque soit la valeur de V_D . Le second, appelé type "canal court" est reconnaissable par des valeurs de pente sous le seuil et de tension de seuil variables avec la tension V_D .

Les caractéristiques $I_D(V_G)$ à V_D fixé mesurées sur la plaquette révèlent l'existence de deux classes de transistors en fonction de la longueur de grille. Dans la première classe (**Figure IV.8**), les transistors présentent des caractéristiques de type "canal long", la tension de grille contrôlant parfaitement le courant de drain. Dans la seconde classe (**Figure IV.9**), les transistors ont des caractéristiques de type "canal court", le courant de drain n'est pas correctement contrôlé par la tension de grille. La distinction entre les deux régimes se fait en mesurant la pente sous le seuil S pour différents V_D . Un transistor de type "canal long" présentera une même valeur de pente sous le seuil quelque soit V_D tandis qu'un transistor de

type "canal court" présentera une pente sous le seuil qui augmente avec la tension de drain V_D , traduisant le mauvais contrôle du courant de drain³ par la grille. Un autre effet lié à la réduction des longueurs de grille, moins critique cependant, est une légère augmentation de la pente sous le seuil quand les longueurs de grille diminuent ainsi qu'une variation de la tension de seuil avec la tension de drain. Le faible écart observé entre les deux courbes à V_D différents sur la **Figure IV.8** (V_T non identiques) n'est pas lié à un effet de type "canal court" mais au protocole de mesure utilisé. En effet, il est bien connu que le SiO_2 natif contient des charges mobiles. Sous l'influence du champ électrique appliqué sur la grille, ces charges positives migrent vers l'interface métal/isolant. Lorsque la tension de grille est ramenée à sa valeur initiale pour le balayage suivant, ces charges accumulées à l'interface métal/isolant induisent un décalage de la tension de seuil vers les tensions positives. On peut estimer la quantité de charges mobiles en appliquant l'équation $\Delta V_T = \frac{Q_m}{C_i}$. Dans le cas représenté **Figure IV.8** la quantité de charges est à peu près égale à $6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Ce phénomène d'hystérésis avait déjà été observé pour nos capacités MMS.^{12,13}

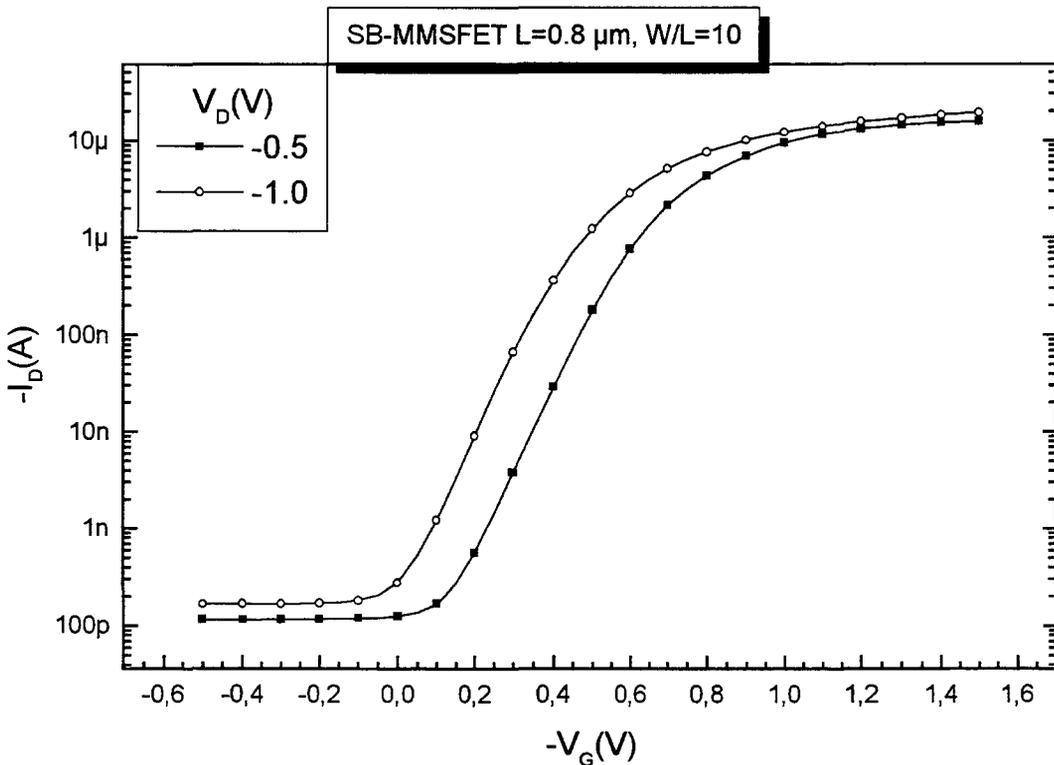


Figure IV.8: Caractéristique $I_D(V_G)$ typiquement observée pour un transistor de type "canal long" ($L=0.8 \mu\text{m}$).

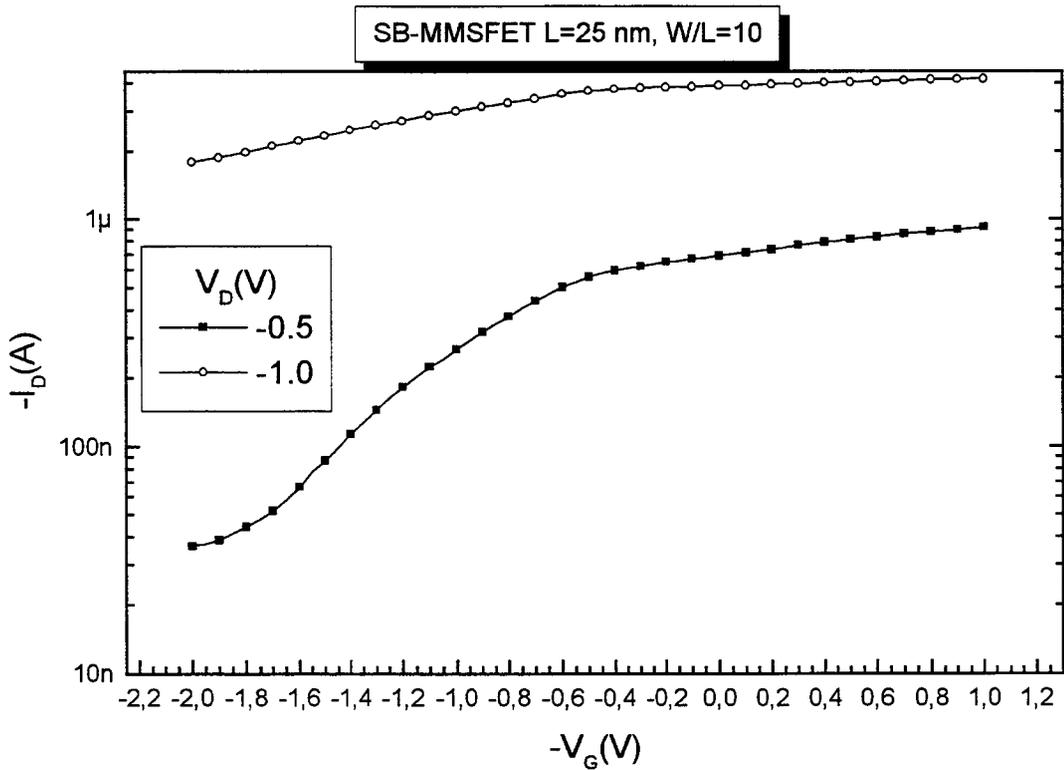


Figure IV.9: Caractéristique $I_D(V_G)$ typiquement observée pour un transistor de type "canal court" ($L=25$ nm).

L'étude des caractéristiques de nos transistors montre que le mauvais contrôle du courant de drain n'apparaît franchement qu'en-dessous d'une longueur de grille de 50 nm (Figure IV.10), même si l'on observe une légère augmentation de la pente sous le seuil quand la longueur de grille passe en-dessous de 0.6 μm, ce qui est caractéristique de l'apparition des effets de type "canal court". Ce résultat est en accord avec Lepselter et Sze^{3,4,7} qui prévoient un bon maintien des caractéristiques de type "canal long" jusqu'à des longueurs de grille sub-micronique pour un transistor à source et drain Schottky. La valeur de la pente sous le seuil ($S \approx 140$ mV/dec) pour une longueur de grille de 1 μm nous permet de remonter à partir de l'équation (IV.3) à la densité de défauts d'interface de nos transistors, sachant que la pente sous le seuil théorique, sans défauts vaut environ 80 mV/dec (équation IV.2). Le calcul nous donne une concentration de défauts d'environ 5×10^{12} cm⁻² à l'interface silicium/oxyde natif, valeur en accord avec celle trouvée par Boulas⁶ et Fontaine¹³ sur des capacités MMS.

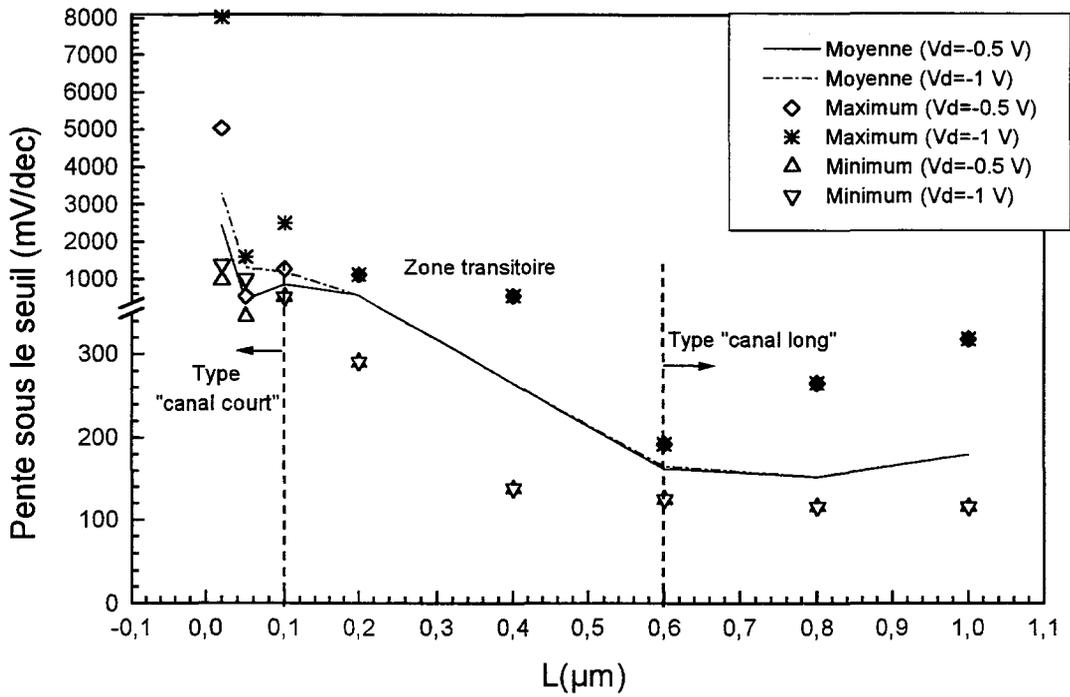


Figure IV.10: Valeurs de la pente sous le seuil en fonction de la longueur de canal pour différents V_D .

La mesure de la tension de seuil V_T permet aussi de connaître la limite canal court/canal long. En effet, la tension de seuil V_T devient dépendante de la longueur de grille quand les effets de type "canal court" apparaissent. La tension de seuil est extraite à partir des caractéristiques $I_D(V_G)$ à faible V_D ($|V_D| \ll |V_G - V_T|$). Ces mêmes caractéristiques permettent de remonter à la résistance R_S due aux contacts et à l'interstice entre le canal et la jonction, en série avec la résistance du canal. Dans ce cas, le courant de drain vaut:

$$I_D = \mu C_i \frac{W}{L} \left[(V_G - V_T)(V_D - R_S I_D) - \lambda \frac{(V_D - R_S I_D)^2}{2} \right] \quad (\text{IV.6})$$

soit après développement:

$$I_D = \frac{\mu C_i \frac{W}{L} \left[(V_G - V_T)V_D - \lambda \frac{V_D^2}{2} \right]}{1 + \mu C_i \frac{W}{L} \left[R_S (V_G - V_T - \lambda V_D) + \frac{\lambda}{2} R_S \mu C_i \frac{W}{L} V_D (V_G - V_T - \lambda V_D) \right]} \quad (\text{IV.7})$$

En appliquant cette équation sur les caractéristiques $I_D(V_G)$ à $V_D=50$ mV et en fixant $\lambda=1$ on obtient, par un ajustement de l'équation IV.7 sur les courbes expérimentales, les

paramètres μ , V_T et R_S . Cette résistance série R_S affecte dans des proportions assez importantes la conductance et la transconductance du transistor, de la façon suivante:

$$g_D \equiv \left. \frac{\partial I_D}{\partial V_D} \right|_{V_G = \text{const.}} = \mu C_i \frac{W}{L} (V_G - V_T) / \left[1 + \mu C_i \frac{W}{L} (V_G - V_T) R_S \right]$$

$$g_m \equiv \left. \frac{\partial I_D}{\partial V_G} \right|_{V_D = \text{const.}} = \mu C_i \frac{W}{L} V_D / \left[1 + \mu C_i \frac{W}{L} (V_G - V_T) R_S \right]^2$$
(IV.8)

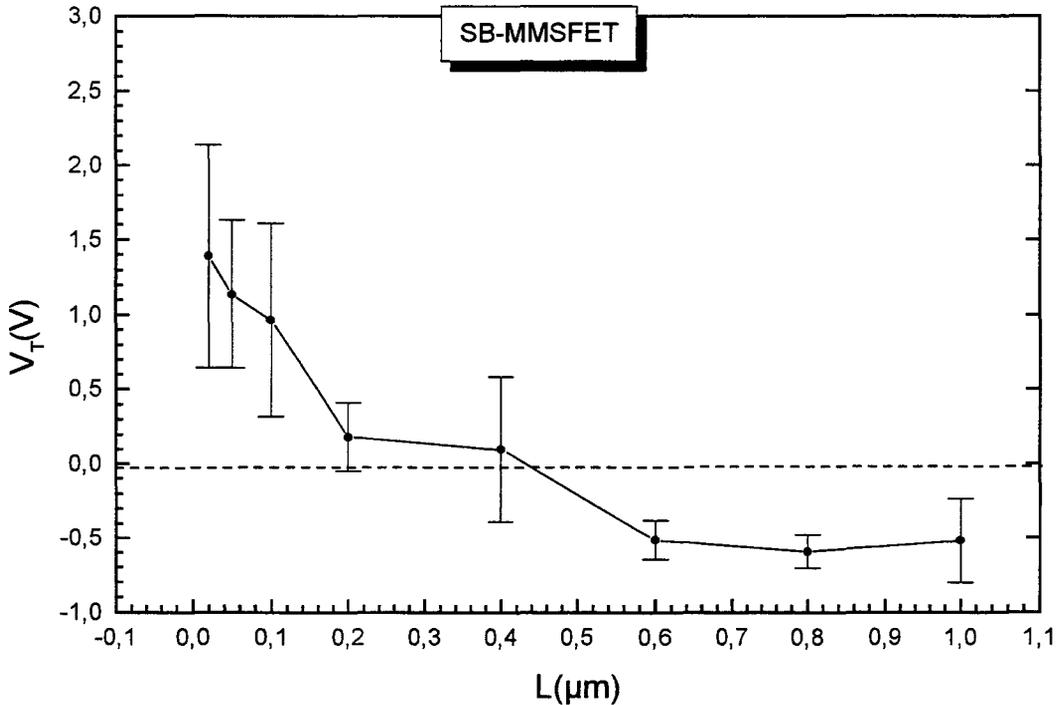


Figure IV.11: Valeurs de la tension de seuil V_T en fonction de la longueur de grille.

On s'aperçoit que la tension de seuil obtenue par cette procédure (Figure IV.11) commence à être affectée par des effets de type "canal court" à partir d'une longueur de grille de $0.6 \mu\text{m}$, avec un effet plus marqué à partir de $0.2 \mu\text{m}$ ce qui est en accord avec ce que l'on observe sur l'évolution de la pente sous le seuil (Figure IV.10). On peut aussi remarquer, que bien que la plaquette soit implantée de type p en surface (préexistence d'un canal), les transistors canaux longs sont normalement bloqués. Ce phénomène est dû aux défauts d'interface en quantité importante, comme nous l'avons déduit de la pente sous le seuil et des charges fixes présentes dans l'oxyde natif.

En théorie la valeur de V_T est³:

$$V_T = \phi_m - \chi - \frac{E_g}{2} + \psi_B + \frac{\sqrt{4\varepsilon_s\varepsilon_0qN_A\psi_B}}{C_i} + q\frac{D_I}{C_i} - \frac{Q}{C_i} \quad (\text{IV.9})$$

$$\psi_B = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{N_A}{n_i}\right)$$

avec N_A le dopage du substrat, n_i la concentration de porteurs intrinsèque, D_I la dose de l'implantation de surface, χ l'affinité électronique du semi-conducteur, E_g l'énergie de bande interdite du semi-conducteur, ϕ_m le travail de sortie du métal et Q la densité de charges présentes dans l'isolant (charges fixes et défauts chargés). Si l'on considère que la densité de charge Q dans l'isolant est nulle, cela donne un V_T théorique de 0.709 V. Cela nous permet d'estimer la quantité de charge ($Q \approx +6.6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, défauts chargés et charges fixes) dans l'isolant de nos transistors à partir de la valeur de V_T mesurée dans le cas d'un transistor canal long. Cette valeur est en bon accord avec celle donnée par Boulas⁶ et Fontaine¹³ ($Q \approx 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) pour l'oxyde natif entre le silicium et la monocouche.

Les effets de type "canal court" sont bien visibles sur les caractéristiques $I_D(V_D)$ des transistors de taille inférieure à 50 nm (Figure IV.12). On aperçoit clairement une impossibilité de bloquer totalement le transistor et un accroissement faible du courant de drain entre deux valeurs de la tension de grille ($\Delta V_G = 0.2 \text{ V}$) contrairement à ce qui se passe pour un transistor de type "canal long" ($\Delta V_G = 0.2 \text{ V}$, **Figure IV.13**), par exemple $L = 0.2 \text{ }\mu\text{m}$. On s'aperçoit aussi que l'allure des caractéristiques $I_D(V_D)$ des transistors de longueur de grille inférieure à 100 nm est très variable d'un transistor à l'autre, environ 50 % des transistors présentant une des caractéristiques $I_D(V_D)$ de type transistor pour la longueur de grille de 25 nm (**Figure IV.14**). L'une des hypothèses pouvant expliquer une telle dispersion est liée à la taille de la grille et à l'implantation. En effet la grille d'un transistor ($L = 25 \text{ nm}$, $W/L = 10$) présente une surface d'environ $6 \times 10^{11} \text{ cm}^2$, une implantation avec une dose moyenne de $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ne représente donc qu'environ 300 atomes implantés sous la grille. D'un transistor à l'autre la dose implantée, tout comme la profondeur d'implantation, peut varier de $\pm 10\%$. Une telle variation de la dose et de la profondeur entraîne une variation importante du dopage réel du canal, ce qui peut influencer de façon non négligeable le comportement du dispositif.

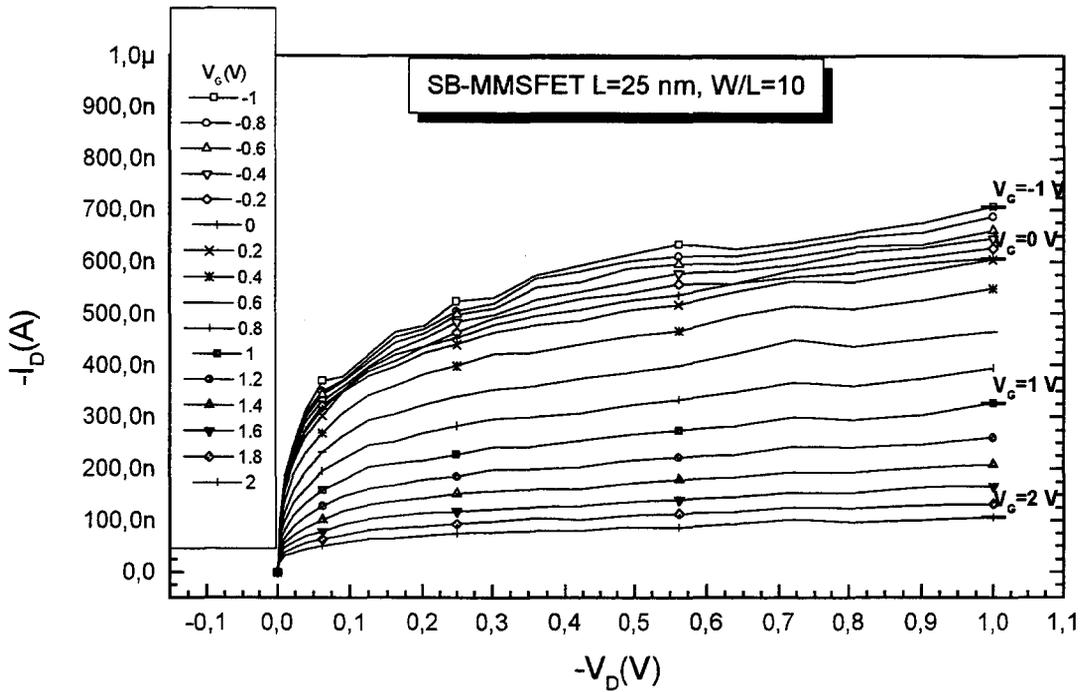


Figure IV.12: Caractéristiques $I_D(V_D)$ d'un transistor de type "canal court" ($L=25 \text{ nm}$).

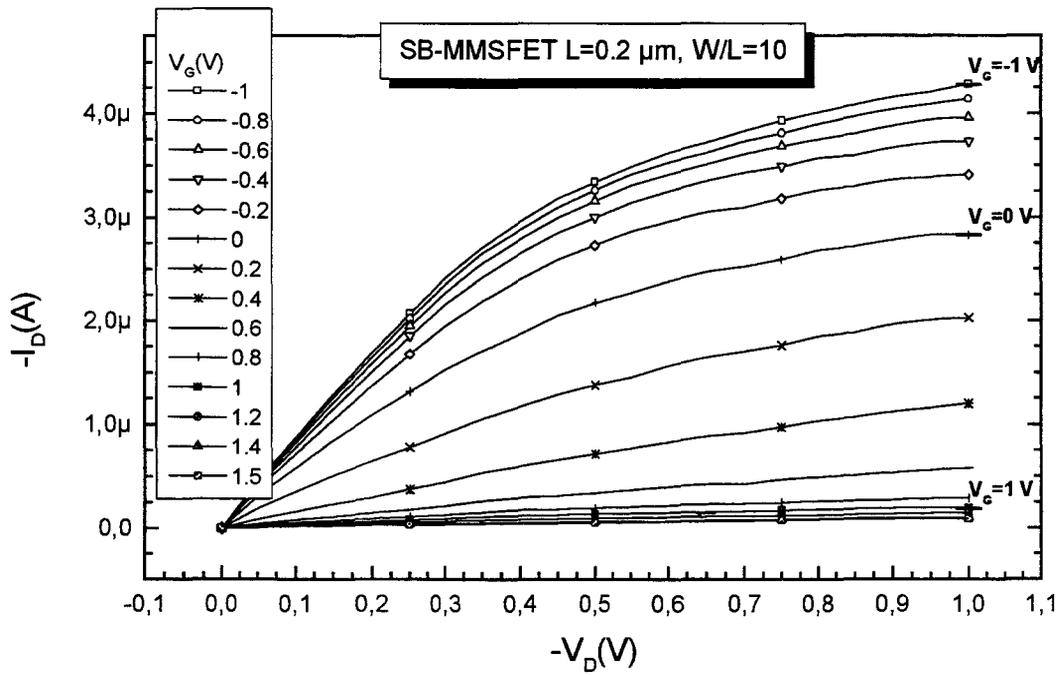


Figure IV.13: Caractéristiques $I_D(V_D)$ d'un transistor de type "canal long" ($L=0.2 \mu\text{m}$).

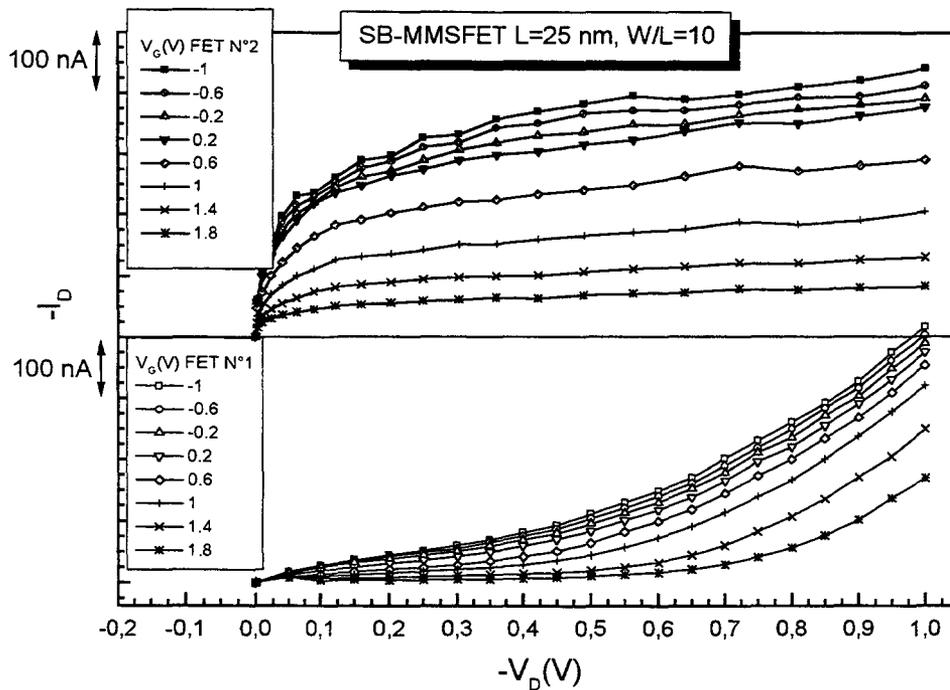


Figure IV.14: Comparaison des caractéristiques $I_D(V_D)$ entre deux transistors de type "canal court" ($L=25\text{ nm}$).

Etant donné les faibles dimensions du canal, le champ électrique entre le drain et la source devient important lorsque des tensions de drain aussi faibles que 0.5 V sont appliquées. Nous avons donc envisagé que, dans le cas du transistor FET N°1 (**Figure IV.14**), les caractéristiques $I_D(V_D)$ observées puissent être dues à un mécanisme de conduction par effet tunnel à travers la barrière Schottky de la source (voir **Figure IV.2**). Cependant le tracé des caractéristiques du FET N°1 dans un diagramme de type Fowler-Nordheim, $\ln(I/E^2)=f(1/E)$ avec E le champ électrique entre la source et le drain, ne permet pas de conclure à un phénomène de conduction par effet tunnel. Un autre phénomène, connu sous le nom de perçage,³ peut se produire quand les dimensions du canal sont très petites. Dans ce cas, les zones de charges d'espaces sous les jonctions de drain et source (très mal contrôlées par le potentiel de grille) se rejoignent. Le courant prédominant est alors de type conduction limitée par la zone de charge d'espace (SCLC, Space Charge Limited Current) et suit une loi $I_D \propto V_D^2$. Le tracé des caractéristiques du FET N°1 dans un diagramme $I_D=f(V_D^2)$ donne une droite, pour $V_D > 0.5\text{ V}$ (**Figure IV.15**), caractéristique d'un phénomène de SCLC. Etant donné que la taille de la zone de charge d'espace sous les contacts Schottky est liée au dopage (type et concentration) du semi-conducteur, cela est conforme à l'hypothèse faite ci-dessus.

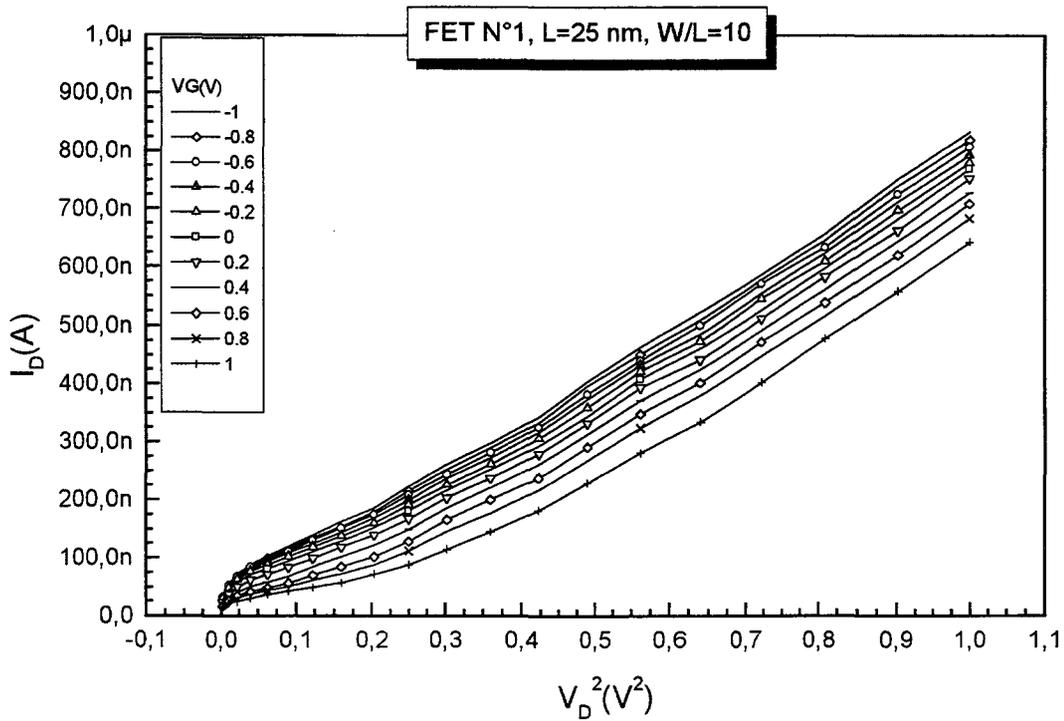


Figure IV.15: Diagramme $I_D=f(V_D^2)$ pour le SB-MMSFET FET N°1.

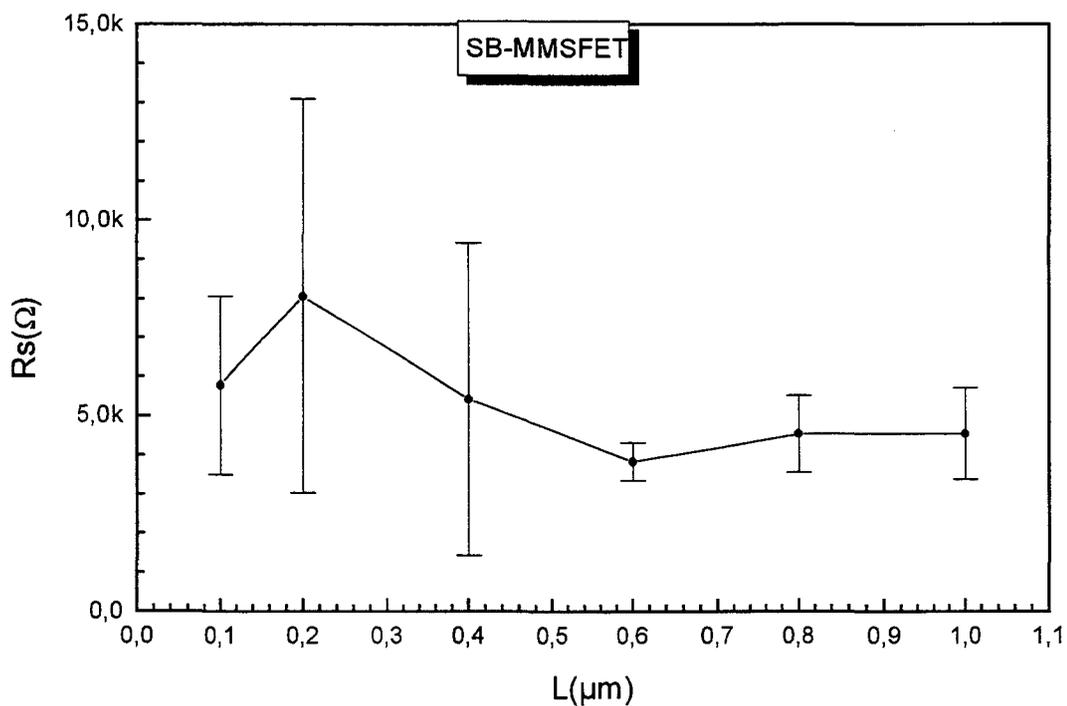


Figure IV.16: Résistance série en fonction de la longueur de grille.

L'application de l'équation (IV.7) sur les caractéristiques des transistors nous donne aussi l'évolution de R_s avec la longueur de grille (**Figure IV.16**). La valeur de R_s , déjà

importante pour les transistors de $1\mu\text{m}$ de longueur de grille ($R_s \approx 4500\ \Omega$) est à peu près constante jusqu'à une longueur de grille de $0.6\ \mu\text{m}$, puis augmente fortement quand la longueur de grille diminue en dessous de $0.1\ \mu\text{m}$. La grande valeur de la résistance série est liée à l'existence d'un interstice entre le canal et le contact Schottky, ce qui diminue les performances du transistor.

Cette résistance série affecte la valeur maximale du courant de drain ($I_{D\text{sat}}$ à $V_D = V_{D\text{sat}}$, **Figure IV.17**) et dans des proportions plus importantes, la transconductance maximale ($g_m = g_{m\text{sat}}$ à $V_D = V_{D\text{sat}}$) du transistor (**Figure IV.18**), comme le montre l'équation (IV.8).

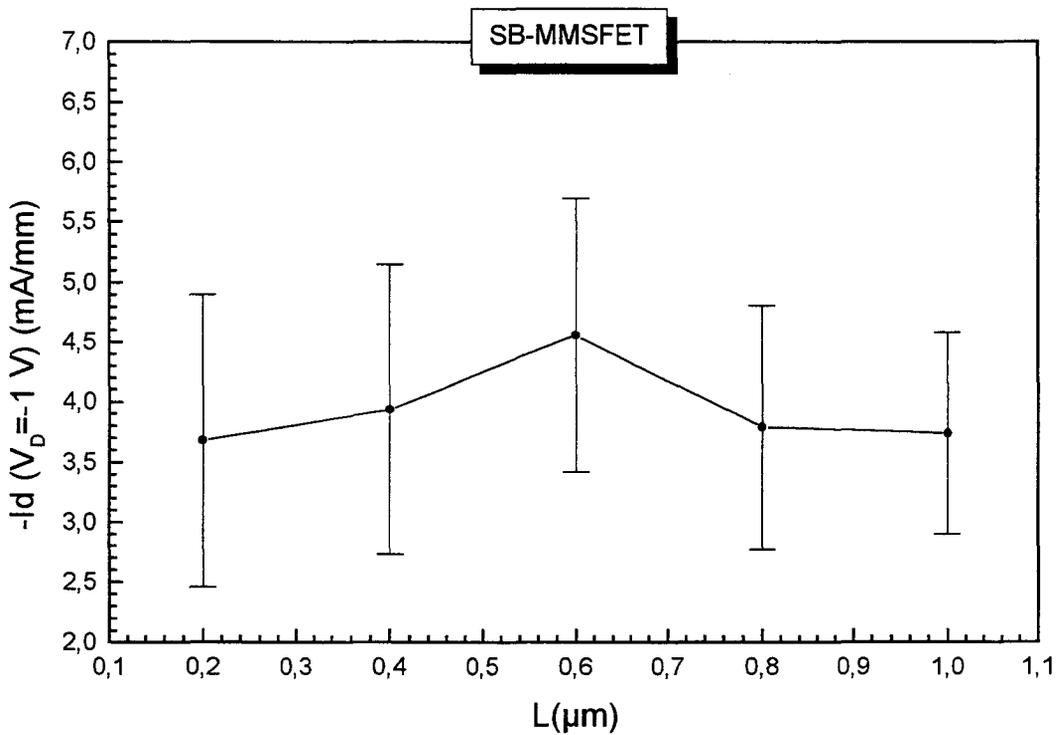


Figure IV.17: Courant de drain $I_{D\text{sat}}$ à $V_D = -1\text{V}$ en fonction de la longueur de grille.

La transconductance et le courant de drain, ramenés à la largeur de grille augmentent quand la longueur de grille diminue, phénomène normal pour les transistors canal long ($\mu C_i/L$ augmente), puis à partir de $0.6\ \mu\text{m}$ la résistance série augmente et la transconductance et le courant chutent brutalement.

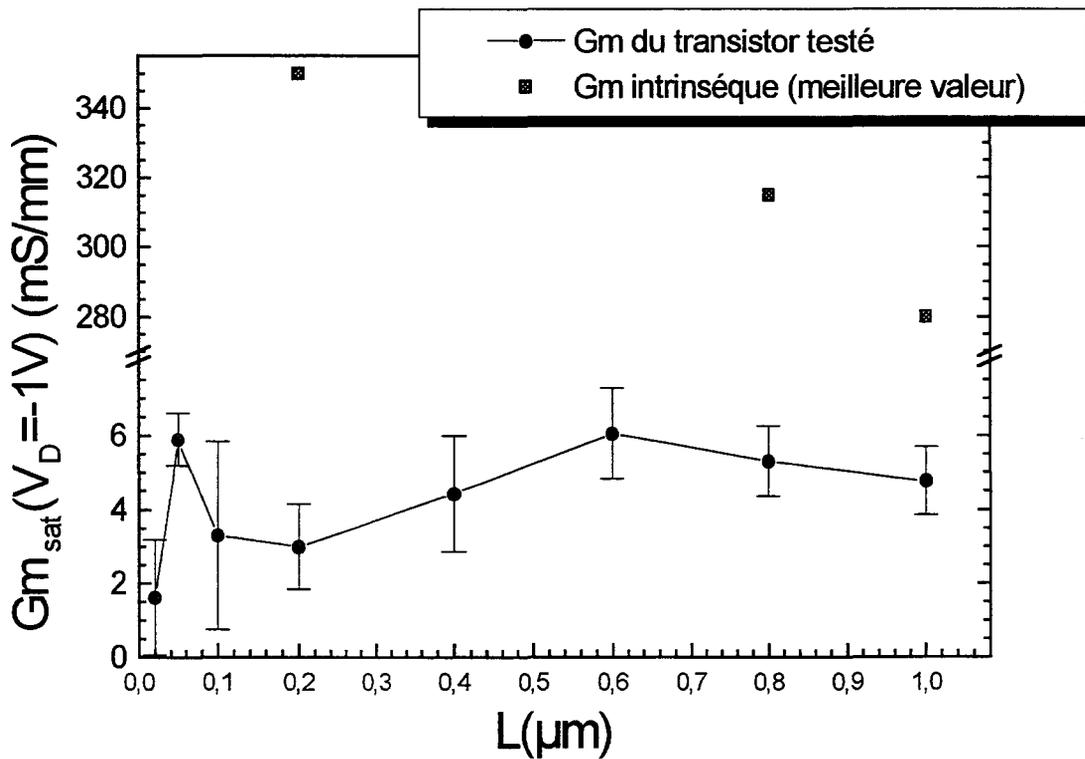


Figure IV.18: Transconductance g_{msat} à $V_D = -1$ V en fonction de la longueur de grille.

Les valeurs de la transconductance et du courant de drain obtenues pour les transistors canal long à -1 V de tension de drain ($g_m = 5-7$ mS/mm et $-I_D = 3.5-4.5$ mA/mm) sont comparables avec des valeurs obtenues en simulation par Misra et al.² sur des transistors à source et drain Schottky en silicure de platine et à grille isolée par de l'oxyde de silicium, de longueur de canal 1.5 μm et pour des tensions de drain et de grille de -3 V ($g_m = 8$ ms/mm, $-I_D = 3$ mA/mm) et largement meilleures que celles mesurées par Lepselter et al.⁴ sur un dispositif de longueur de grille de 12 μm pour des tensions de grille et de drain de -14 V ($g_m = 250 \mu\text{S/mm}$, $-I_D = 800 \mu\text{A/mm}$). Toutefois, les transistors modélisés² ne présentaient pas d'interstices entre le bord de grille et les jonctions Schottky. Ces valeurs sont cependant bien en-dessous des valeurs reportées actuellement pour des transistors MOSFET canal p submicroniques ($g_{msat} = 250$ ms/mm, $-I_{dsat} = 310$ mA/mm à $V_D = -5$ V pour des longueurs de grille de 0.5 μm^1 et $g_{msat} = 190$ ms/mm, $-I_{dsat} = 250$ mA/mm à $V_D = -3.3$ V pour des longueurs de grille de 0.35 μm^1 , $g_{msat} = 400$ mS/mm, $-I_{dsat} = 430$ mA/mm pour une longueur de grille de 0.1 μm à $V_D = V_G = -1.5$ V).¹⁴ Cette grande différence est liée à l'existence d'une importante résistance série due à l'interstice entre le canal et la jonction et à la hauteur de barrière faible ($\phi_{Bp} \approx 0.2$ eV)

¹ Source: A Bravaix, communication privée, épaisseur d'oxyde $d = 12$ nm ($L = 0.5 \mu\text{m}$) et 7 nm ($L = 0.35 \mu\text{m}$).

mais non nulle entre le platine et un semi-conducteur de type p. Cependant, en corrigeant les caractéristiques $I_D(V_D)$ des transistors de l'influence de la résistance série, sous réserve qu'elle reste à peu près constante quelque soit la tension de drain, *on obtient une transconductance "intrinsèque" g_m de 350 mS/mm à $V_D=V_G-V_T=1$ V pour une longueur de grille de 0.2 μm (Figure IV.18)*, comparable aux performances des MOSFET silicium et comparable à la valeur de 210mS/mm à $V_D=2$ V obtenue par Rishton et al.¹⁵ sur des SB-MISFET canal n de longueur de grille de 0.25 μm .

c) *Mesures des caractéristiques des transistors en température*

Les mesures en température sont réalisées sous pointes dans un cryostat à azote liquide. Des difficultés liées au placement et à la stabilité des pointes sur les contacts n'ont pas permis de descendre en dessous de 200K, cependant l'exploitation des mesures permet d'obtenir des informations intéressantes sur le fonctionnement et les paramètres électriques du transistor. Cette exploitation en température va nous permettre de déterminer la part du courant de type tunnel (indépendant de la température) et de type thermo-ionique (dépendant de la température) dans le courant de drain de nos dispositifs (équation IV.4). Snyder et al.¹⁶ décrivent quatre régimes de conduction possibles pour le courant de drain (Figure IV.19) en fonction de la tension de grille appliquée. Les deux premiers régimes (a) et (b) sont des régimes de conduction par injection thermo-ionique des trous au-dessus de la barrière Schottky ϕ_{Bp} , le courant est limité par l'émission thermique au dessus de la barrière. Pour des tensions de grille plus importantes, le courant de trous devient de type tunnel (c) à travers la barrière Schottky ϕ_{Bp} et augmente exponentiellement avec la tension de grille. Puis pour des tensions de grille suffisamment importantes, le courant est limité par la résistance du canal (d). Nous démontrons ci-après que nos courbes $I_D(V_G)$ en fonction de la température (Figure IV.20) ne présentent pas de régime d'émission de champ comme le décrivent Snyder et al.¹⁶ Cela peut s'expliquer par l'existence des interstices entre le canal et les contacts Schottky (hauteur de barrière ϕ_{Bp} effective trop grande) mais aussi par le fait que l'excursion, limitée par le claquage de l'isolant, de la tension de grille par rapport à V_T est trop faible pour atteindre ce régime.

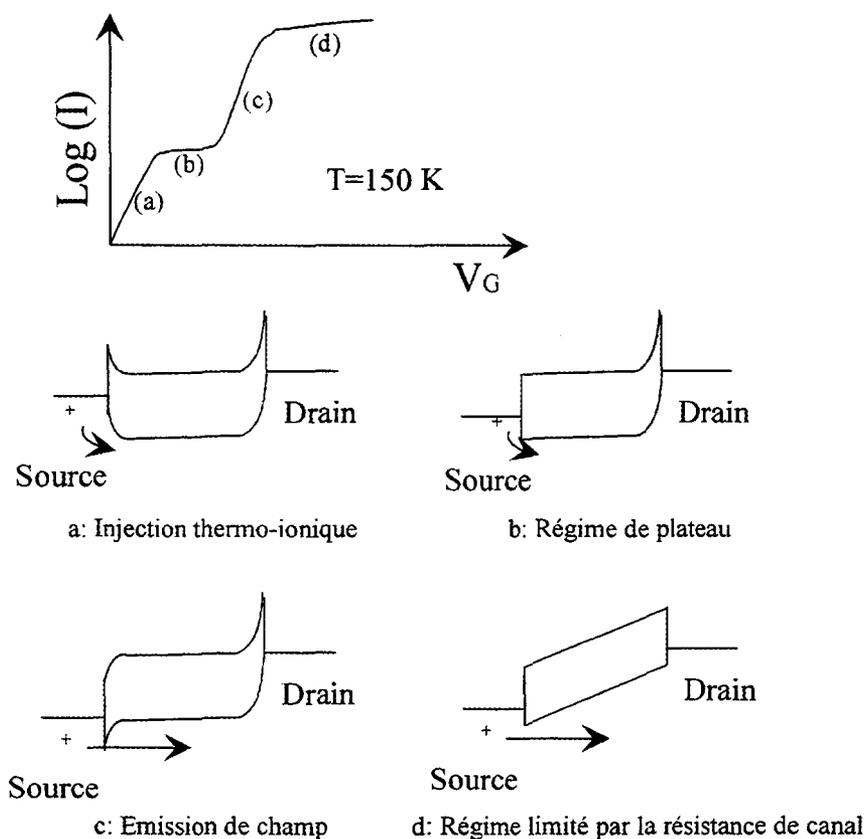


Figure IV.19: Diagramme de bande du transistor SB-MISFET en fonction de la tension de grille (d'après [16]).

En traçant un diagramme d'Arrhenius du courant de drain ($\text{Log}(I_D/T^2)$) en fonction de $1000/T$ pour diverses tensions de drain et de grille, nous pouvons obtenir la hauteur de barrière (ϕ_B) et l'aire d'injection (AA^* avec A^* la constante de Richardson et A l'aire effective dans laquelle le courant circule) entre le canal et les contacts source et drain en fonction de la tension de grille et de drain. La variation de la hauteur de barrière en fonction de la tension de grille pour diverses tension de drain (**Figure IV.20**) et la variation de l'aire d'injection en fonction de la tension de drain (**Figure IV.21**) permettent d'expliquer qualitativement le fonctionnement du transistor SB-MMSFET. La tension de grille commande la hauteur de barrière à l'injection entre le canal et les contacts de drain et de source, quasi-indépendamment de la tension de drain appliquée. L'accroissement du courant de drain avec la tension de drain, quand le transistor est passant se fait par une augmentation de l'aire effective d'injection, conformément aux travaux initiaux de Koeneke et al.⁷

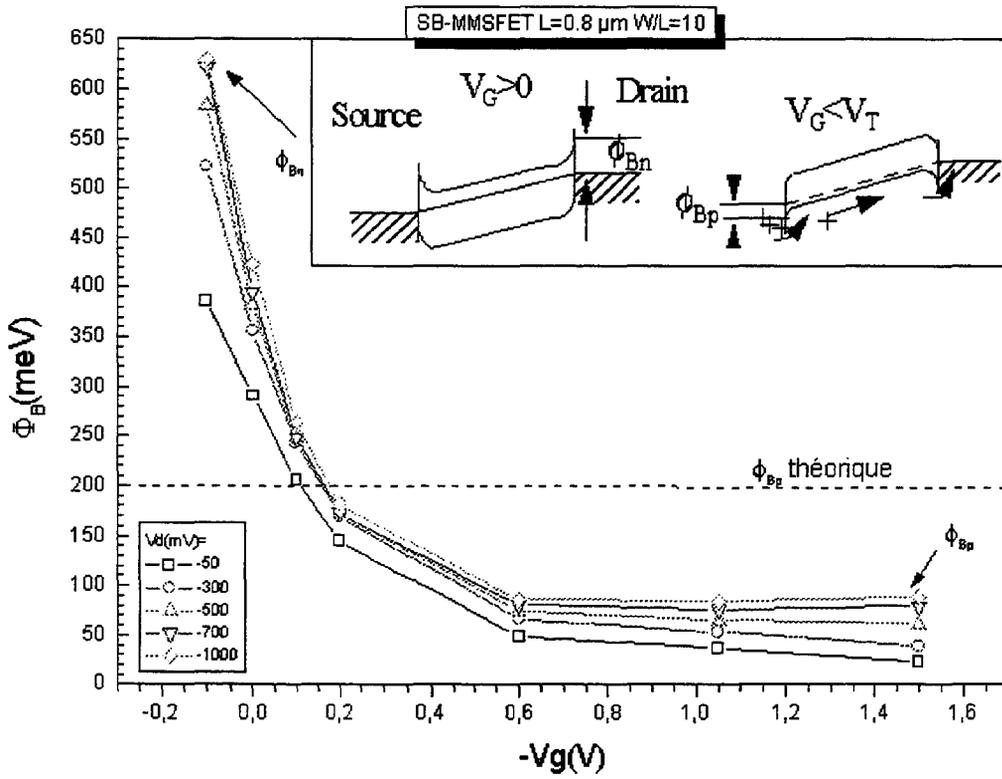


Figure IV.20: Evolution de la hauteur de barrière canal/contact en fonction de la tension de grille.

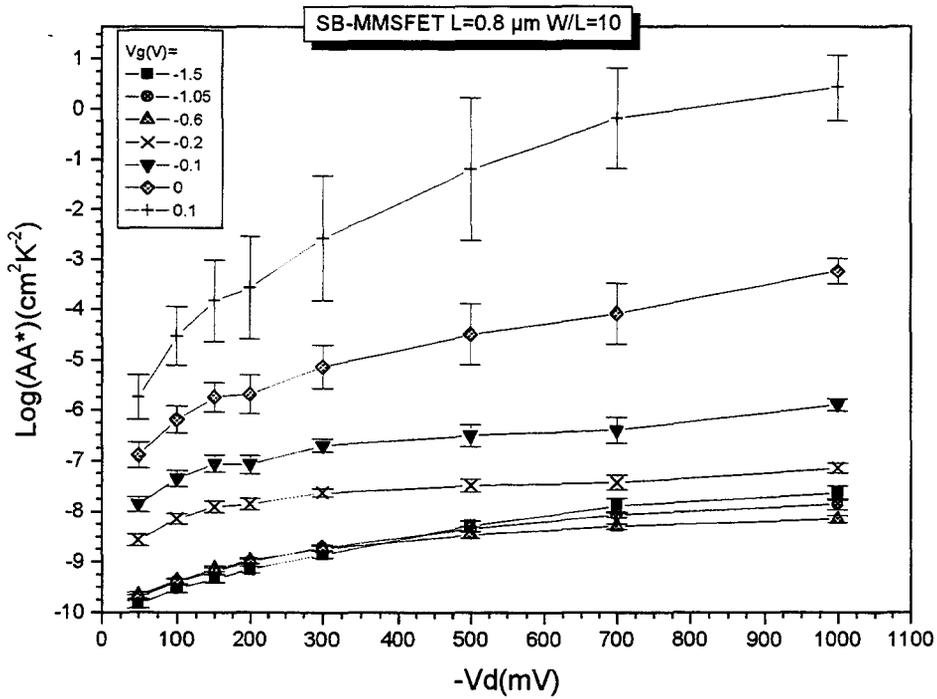


Figure IV.21: Evolution de l'aire d'injection des contacts Schottky en fonction de la tension de drain

L'apparente augmentation de la hauteur de barrière à l'injection quand la tension de drain augmente (**Figure IV.20**) va à l'encontre de ce qui devrait être normalement observé (abaissement de barrière dû à la force image). Cependant, pour des raisons de configuration du cryostat, toutes les mesures en température ont été effectuées avec le substrat flottant (non connecté à la masse). L'augmentation du potentiel de drain implique que le substrat va acquérir une tension légèrement négative. Cela a pour effet de diminuer, à tension de grille V_G fixe, la valeur $V_G - V_T$ (effet substrat, la valeur absolue de la tension de seuil augmente avec l'augmentation du potentiel de substrat), ce qui se traduit par une augmentation de la hauteur de barrière canal/contact Schottky. La hauteur de barrière observée ($\phi_B = 0.8$ eV) pour les faibles valeurs de V_G est typique de l'injection thermo-ionique du platine vers un semi-conducteur de type n. Le plateau observé dans les caractéristiques $I_D(V_G)$ (**Figure IV.22**), ne correspond donc pas au plateau décrit par Snyder et al.,¹⁶ nous n'observons donc que les régimes (a) et (b) décrits **Figure IV.19**. Quand le transistor est en conduction ($|V_G| > |V_T|$) la force image, ainsi que l'importante quantité de trous dans le canal abaisse la barrière de potentiel ϕ_{BP} en dessous de sa valeur théorique.

Le tracé des courbes $I_D(V_G)$ des transistors en fonction de la température (**Figure IV.22**) fait apparaître une décroissance significative (de l'ordre de 3 décades) du courant de drain dans l'état bloqué pour une décroissance minimale du courant de drain dans l'état passant. Cette décroissance est due à la diminution de l'injection thermo-ionique au dessus de la barrière Schottky ($\phi_{Bn} = 0.8$ eV) vers le semi-conducteur, de type n. En effet le courant thermo-ionique (équation IV.4) est proportionnel à $\exp(-\phi_B/kT)$. Une décroissance d'environ 5 meV sur l'énergie d'agitation thermique (passage de $T=300$ K à $T=220$ K) se traduit alors par un facteur 3000 sur le courant thermo-ionique. En plus de ce phénomène, on remarque une décroissance significative (division par deux) de la pente sous le seuil du transistor. De la même façon on observe une décroissance de l'écart en tension de seuil en fonction de la tension de drain (ΔV_T) qui peut s'expliquer par une plus faible mobilité des charges mobiles de l'isolant (voir chapitre IV, paragraphe B.3.b) du fait de la diminution de la température.

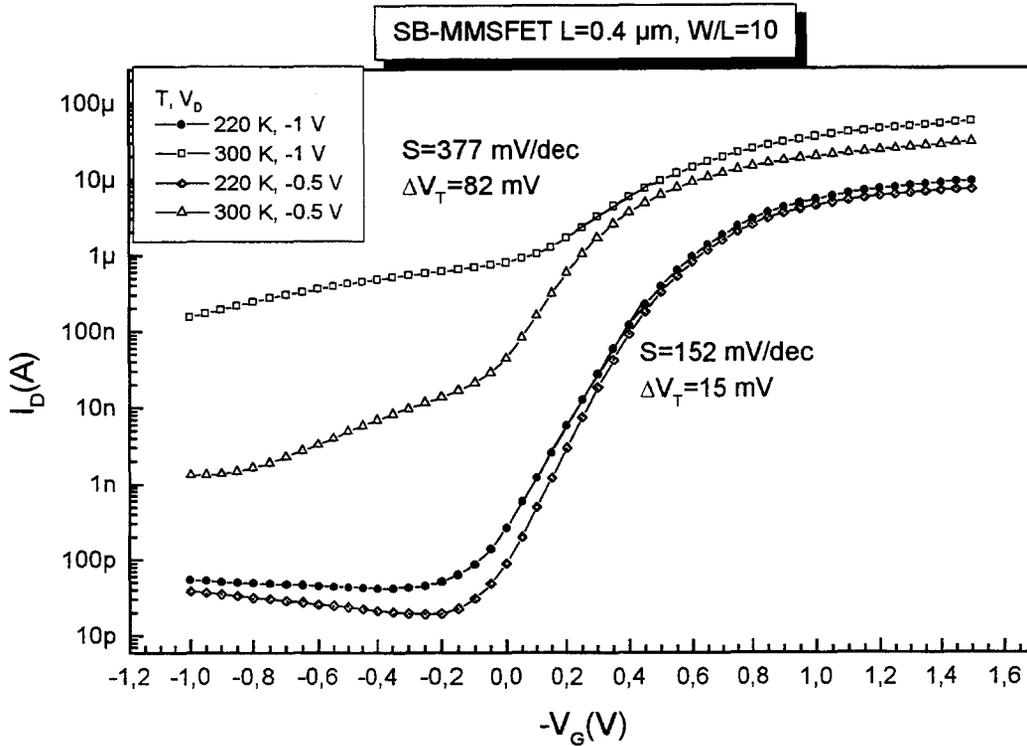


Figure IV.22: Caractéristique $I_D(V_G)$ en fonction de la température.

4. Conclusion

En conclusion, nous avons démontré la faisabilité de transistors à effet de champ nanométriques ($L=25 \text{ nm}$) à contacts Schottky et à grille isolée par une couche monomoléculaire auto-assemblée d'épaisseur 1.9 nm. Nous montrons que ces couches monomoléculaires peuvent supporter, moyennant quelques adaptations mineures, des étapes de process de la technologie standard, sans dégradation notable de leur excellente qualité d'isolant électrique. Les performances des transistors présentent des caractéristiques de type "canal long" jusqu'à environ 0.1 μm de longueur de grille. Un effet transistor est encore observé jusqu'à 25 nm de longueur de grille. Les performances du transistor "intrinsèque" ($g_m=350\text{mS/mm}$ pour $L=0.2 \text{ μm}$), c'est à dire corrigé des effets de la résistance série sont comparables à celles des transistors MOSFET silicium canal p actuels ($g_m \approx 300\text{-}400 \text{ mS/mm}$ pour $L=0.25 \text{ μm}$). Une baisse de la température de fonctionnement d'environ 60 K permet d'améliorer considérablement les performances du dispositif du point de vue du courant de fuite de drain dans l'état bloqué. Dans la gamme de tension utilisée, l'injection des porteurs est dominée par un mécanisme thermo-ionique à la source.

C. Le transistor film mince à monocouche auto-assemblée et semi-conducteur organique

Le transistor film mince à monocouche auto-assemblée et semi-conducteur organique appartient à la catégorie des TFT (Thin Film Transistors, ou transistors films minces, utilisés dans les écrans plats à matrice active, **Figure IV.23**). C'est un transistor à effet de champ, sans contact substrat, en général fabriqué sur un substrat semi-conducteur dégénéré (très fortement dopé) ou bien un métal qui est alors utilisé comme grille de commande. Un isolant de grille est déposé sur ce substrat. Puis on dépose un matériau semi-conducteur organique sur cet isolant. Deux contacts métalliques, la source et le drain sont déposés sur le semi-conducteur pour compléter le transistor. Bien que les mécanismes de transport de charges dans les semi-conducteurs organiques soient en général différent de ceux mis en jeu dans les semi-conducteurs minéraux cristallins, les équations utilisées pour décrire le fonctionnement de ces dispositifs sont les équations du MOSFET (équation IV.1). La différence notable entre les MOSFET et les TFT organiques et que ces derniers peuvent fonctionner à la fois dans les régimes d'accumulation et de déplétion. Quand la capacité MIS est mise en accumulation, les porteurs du semi-conducteur organique (en général des trous) forment un canal conducteur à l'interface isolant/semi-conducteur entre les contacts de drain et de source et le transistor est passant. La mise en déplétion (disparition des charges mobiles dans le semi-conducteur) de la capacité MIS entraîne la disparition du canal conducteur et le transistor est dans l'état bloqué. Le TFT organique (OTFT) se comporte donc comme une résistance variable commandée par une tension. Une analogie de fonctionnement du OTFT avec les SB-MISFET décrits précédemment peut être proposée. En effet, de façon similaire, la mise en conduction du dispositif se fait par la création d'un canal de porteurs qui présente une hauteur de barrière faible avec les contacts métalliques de source et de drain et le blocage se fait par la disparition de ce canal.

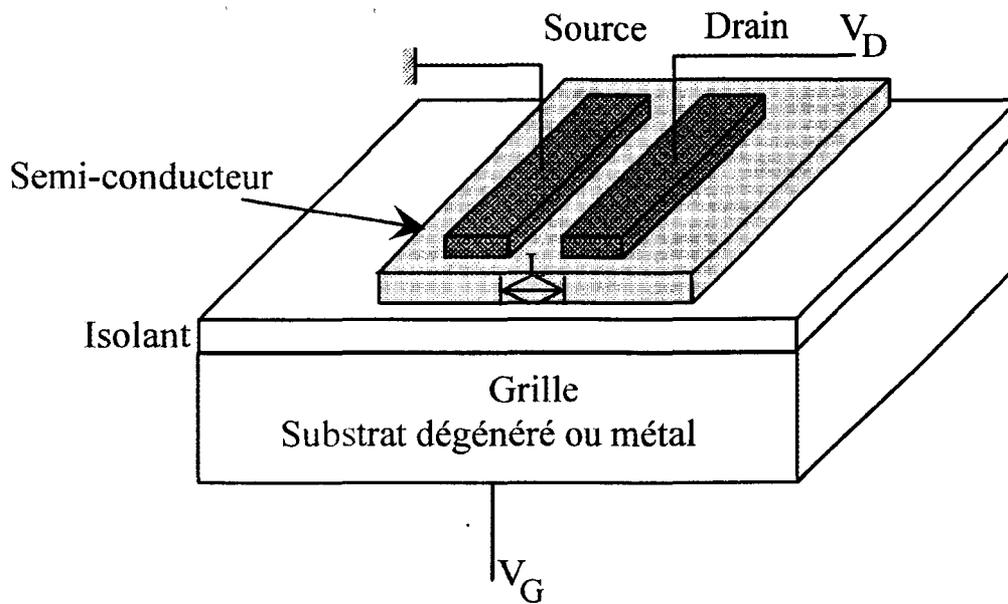


Figure IV.23: Description schématique d'un TFT.

1. Fabrication et problèmes technologiques

La technologie utilisée pour fabriquer nos OTFT est plus simple que celle utilisée pour la fabrication des SB-MMSFET car les problèmes d'alignement de la grille au centre des contacts de drain et de source ne se pose pas. En effet la longueur du canal est simplement définie par la distance séparant les contacts de drain et de source, la grille étant dans tous les cas beaucoup plus grande que cette distance. Cependant du fait des dimensions de canal que nous voulons atteindre ($1\mu\text{m}$, $0.5\mu\text{m}$, $0.2\mu\text{m}$, $0.1\mu\text{m}$, 50nm), les motifs seront définis par lithographie électronique dans la PMMA, comme pour le SB-MMSFET. Les étapes de fabrication du dispositif sont données dans la **Figure IV.24** et le **Tableau IV.2**. Le semi-conducteur que nous utilisons est un oligomère du thiophène, le sexi-thiophène (6-T), qui présente une conduction de type p comme la plupart des semi-conducteurs organiques. L'isolant de grille est une couche monomoléculaire de TETS dont la terminaison ényle est modifiée en acide carboxylique pour des raisons d'adhérence de la PMMA. Les contacts de drain et de source sont en or, métal qui offre une faible hauteur de barrière à l'injection des trous (donc une grande hauteur de barrière pour les électrons) dans les polymère conducteurs¹⁷ du fait de son grand travail de sortie (environ 5.1eV).

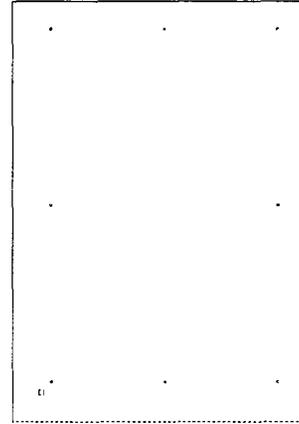
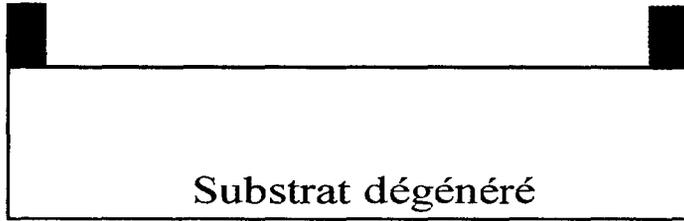
Etape:	Opérations réalisées dans l'étape:
Nettoyage du substrat	Dégraissage Chloroforme + Ultrasons 5 mn Nettoyage solution Piranha H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ (2/1), 10 mn, rinçage EDI, séchage.
Réalisation des marques de repérage	Résinage résine électro-sensible PMMA 950 K, 470 nm, recuit 170 °C 30 mn en étuve Insolation masque niveau 1 (20 keV) Révélation du motif IPA/MIBK (2/1), 50 s, rinçage IPA Métallisation Pt/Au 25 nm/225 nm Lift-Off acétone, rinçage IPA, séchage
Dépôt de la couche monomoléculaire	Nettoyage Chloroforme + Ultrasons 5 mn Nettoyage selon descriptif donné paragraphe II.A.1, sauf pour la solution Piranha: solution Piranha diluée: H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /H ₂ O (2/1/5), 10 mn. Silanisation selon descriptif donné paragraphe II.A.1 avec la molécule TETS. Oxydation de la terminaison ényle en acide carboxylique selon mode opératoire décrit paragraphe II.A.2
Dépôt du matériau semi-conducteur	Résinage résine électro-sensible PMMA 950 K, 470 nm, recuit 170 °C 30 mn en étuve Insolation masque niveau 2 (100 keV) Révélation du motif IPA/MIBK (2/1), 50 s, rinçage IPA Evaporation sous vide du polymère conducteur, substrat chauffé à 150 °C, 45 mn Lift-Off acétone, rinçage alcool, séchage
Réalisation des contacts de drain et de source et des reports de contacts.	Résinage résine électro-sensible PMMA bicouche (60 nm 450 K+60 nm 950 K), deux recuits 170 °C 30 mn en étuve, un pour chaque couche de PMMA Insolation masque niveau 3 (100 keV) Insolation masque niveau 4 (100 keV) Révélation du motif IPA/MIBK (2/1), 50 s, rinçage IPA Métallisation Au 50 nm. Lift-Off acétone, rinçage IPA, séchage

Tableau IV.2: Détail des étapes de fabrication du OTFT.

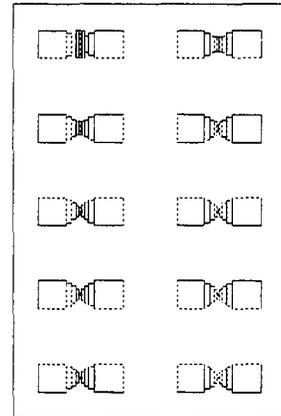
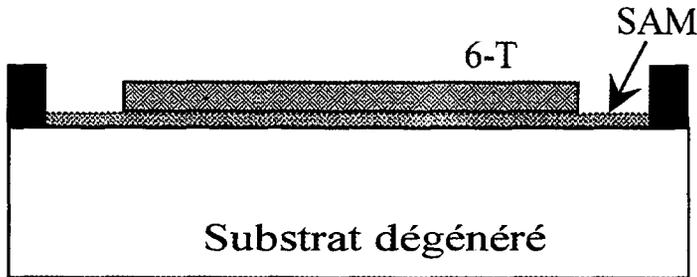
Le 6-T est évaporé par effet Joule sous vide à une pression d'environ 10^{-6} Torr et à une vitesse d'environ 2 à 3 Å/s, le substrat est placé au dessus de la source d'évaporation et est maintenu à une température constante d'environ 150 °C pendant la durée de l'évaporation. Deux possibilités s'offrent à nous pour les contacts de drain et de source. Ils peuvent être au-dessus de la couche de semi-conducteur organique ou en-dessous de celle-ci. Nous avons opté pour des contacts sur le semi-conducteur organique pour deux raisons. La première est qu'il

nous sera possible d'appliquer une tension entre la grille et la source plus importante que si les contacts étaient en-dessous du semi-conducteur organique (le champ électrique est réparti entre le semi-conducteur organique et l'isolant). La deuxième est liée aux études réalisées dans notre laboratoire qui montrent que les contacts au-dessus du semi-conducteur organique donnent des OTFT plus performants.¹⁸ *Un point important à noter est que la zone semi-conductrice organique est réalisée par une technique de Lift-Off de même que les contacts de drain et de source, ce qui à notre connaissance n'a jamais été réalisé.* Cela permet de définir exactement la zone de semi-conducteur organique, ce qui élimine les courants ohmiques parasites pouvant circuler en dehors de la zone du canal. Par ailleurs cela permet d'obtenir des OTFT de longueurs de grille égales à 50 nm et avec des contacts de drain et de source au-dessus. Cette technique est possible avec le 6-T car celui-ci n'est pas soluble dans l'acétone, l'alcool et le solvant utilisé pour la révélation de la PMMA. De plus, bien que le traitement subit par le semi-conducteur organique puisse sembler agressif, aucune différence notable de performance n'a été constatée sur des transistors OTFT réalisés par des techniques plus classiques (évaporation des contacts de source et de drain à travers un masque mécanique sur le semi-conducteur organique) auxquels nous avons fait subir, après leur fabrication, des traitements similaires (recuits, résinages, bains prolongés dans l'acétone..¹⁸ pour vérifier l'innocuité des étapes de lithographie.

Niveau de masque N°1:
 Marques de repérage Pt/Au 250 nm d'épaisseur



Niveau de masque N°2:
 Dépôt de la couche moléculaire
 Dépôt du 6-T, 45 nm d'épaisseur



Niveau de masque N°3 et N°4:
 jonctions drain source et
 reports de contacts Au 50nm

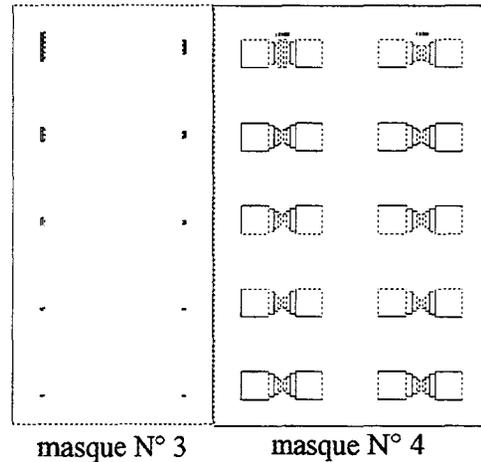
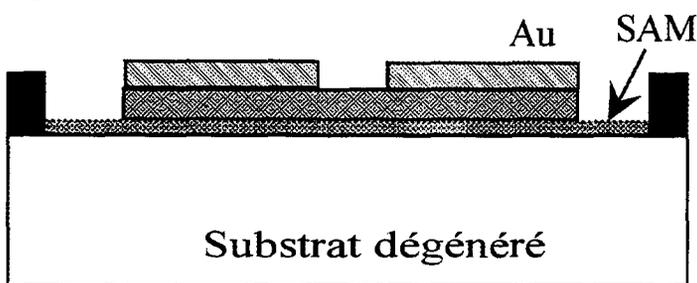
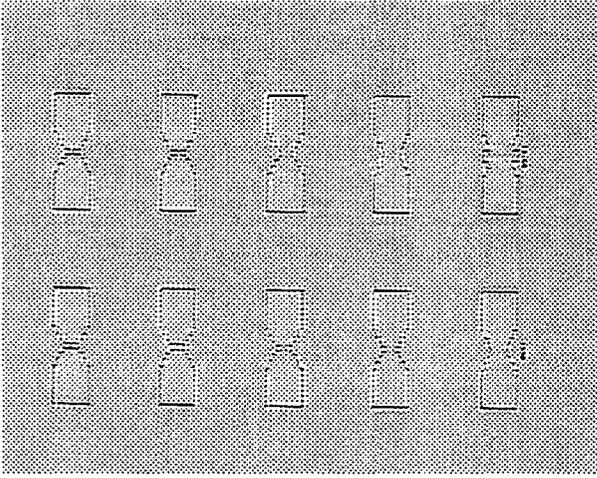
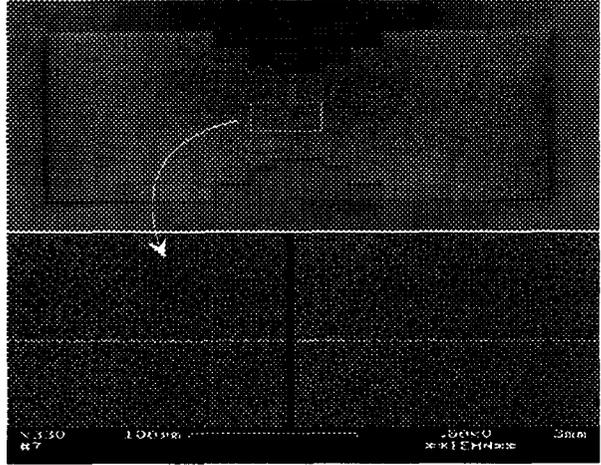


Figure IV.24: Description schématique de la fabrication du OTFT.

Les dispositifs, une fois réalisés sont examinés (**Figure IV.25**) au microscope optique et au microscope électronique à balayage (MEB) pour vérifier le bon déroulement de la fabrication.



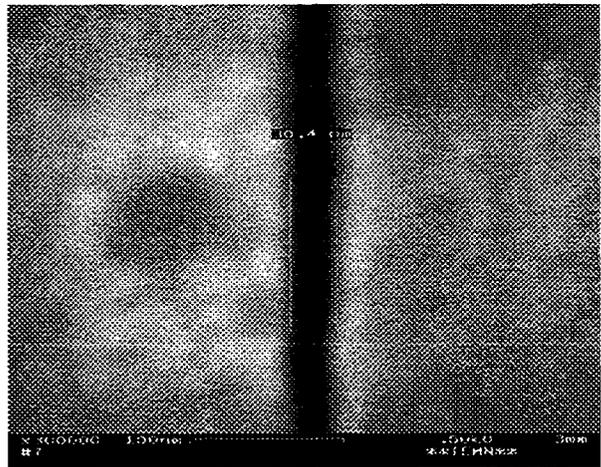
Vue d'ensemble du dispositif OTFT en microscopie optique.



Vue au MEB d'un transistor de longueur de grille 0.5 μm.



Vue au MEB du canal d'un OTFT de 77 nm de longueur de grille (100 nm sur le masque).



Vue au MEB du canal d'un OTFT de 30 nm de longueur de grille (50 nm sur le masque).

Figure IV.25: Photographies des OTFT réalisés.

2. Tests électriques, $I_D(V_D)$, $I_D(V_G)$, mobilité

Les mesures des caractéristiques $I_D(V_G, V_D)$ sont effectuées avec un pico-ampèremètre HP4140B relié à un banc de mesure sous pointes. La source du transistor et le substrat sont connectés à la masse, le courant de drain I_D est mesuré en fonction de la tension de grille V_G pour différentes tension de drain V_D . Les excursions en tension sur le drain et la grille sont faibles (inférieures à 2 V) en comparaison de celles généralement appliquées sur les

OTFT (plus de 10 V) pour ne pas claquer la couche monomoléculaire. Malgré ces petites excursions un comportement de type transistor à effet de champ est observé.

Les mesures du courant de fuite de la grille, effectuées à $V_D = 0V$ (**Figure IV.26**) montrent que les étapes de lithographie subies par la monocouche ne modifient pas les bonnes caractéristiques isolantes de la monocouche organique, comme nous l'avons déjà constaté dans le cas du SB-MMSFET.

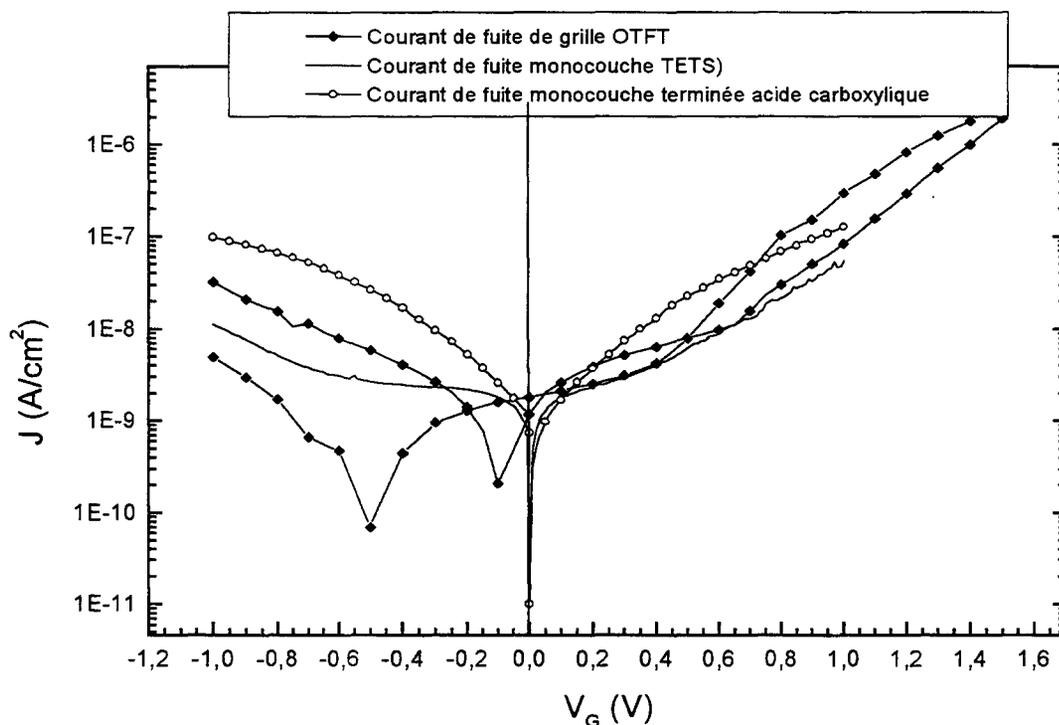


Figure IV.26: Densité de courant de grille typiquement observée sur les OTFT.

Pour les caractéristiques de courant de fuite de grille des OTFT, le minimum de courant ne se trouve pas à 0 V parce que l'isolant⁶ (couche monomoléculaire et oxyde natif) et probablement le semi-conducteur organique¹⁹ contiennent des charges mobiles qui migrent sous l'influence du champ électrique (balayage de la tension de grille de -1 V vers 1.5 V). Par exemple, l'accumulation de charges positives à l'interface semi-conducteur organique /couche monomoléculaire, lors de l'application des tensions négatives sur la grille, induit un décalage du minimum de courant vers les tensions négatives.

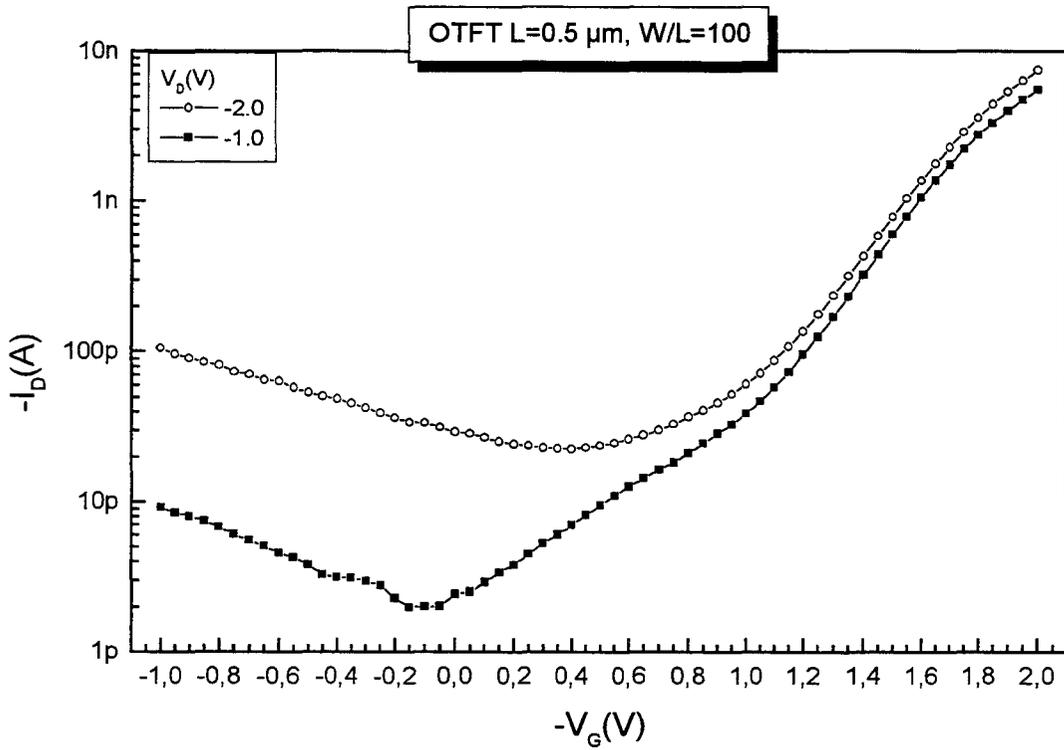


Figure IV.27: Caractéristiques $I_D(V_G)$ typiquement observées pour un TFT canal long ($L=0.5 \mu\text{m}$)

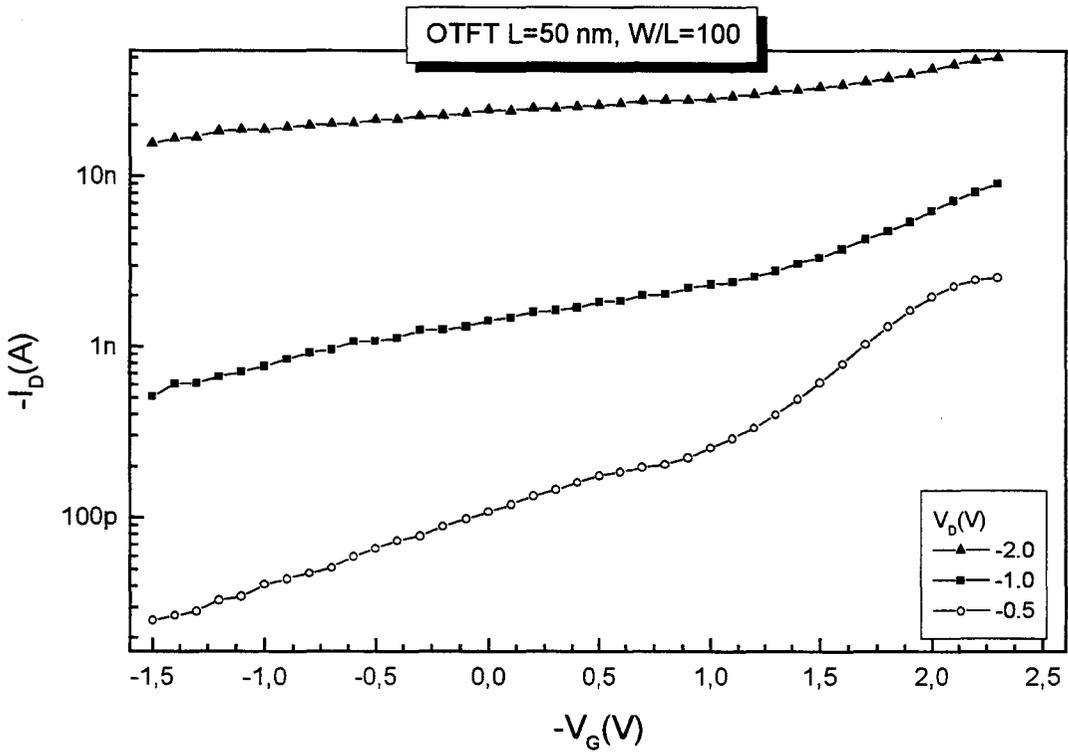


Figure IV.28: Caractéristiques $I_D(V_G)$ typiquement observées pour un TFT canal court ($L=50 \text{ nm}$).

Les mesures des caractéristiques $I_D(V_G)$ à V_D fixé révèlent l'existence de deux régimes de fonctionnement des dispositifs en fonction de la longueur de canal, comme pour le SB-MMSFET. Les OTFT de la première classe (**Figure IV.27**) présentent des caractéristiques $I_D(V_G)$ de type "canal long", la tension de grille contrôlant parfaitement le courant de drain. Dans la seconde classe (**Figure IV.28**), les OTFT ont des caractéristiques $I_D(V_G)$ de type "canal court", le courant de drain n'est pas correctement contrôlé par la tension de grille et le transistor est impossible à bloquer. De la même façon que pour les MOSFET, la distinction entre les deux classes peut se faire en mesurant la pente sous le seuil S à différents V_D . Un OTFT "canal long" présentera la même pente sous le seuil quelque soit la tension de drain, alors que la pente sous le seuil d'un OTFT "canal court" augmentera avec la tension de drain appliquée. *L'étude des caractéristiques de nos OTFT montre que la perte d'un bon contrôle du courant de drain par la tension de grille apparaît en dessous d'une longueur de canal de $0.2 \mu\text{m}$ (Figure IV.29).* La valeur de la pente sous le seuil pour le OTFT de $1 \mu\text{m}$ de longueur de canal (**Tableau IV.3**, 350 mV/dec à $V_D = -1 \text{ V}$ à comparer avec la valeur calculée de 100 mV/dec), bien que forte en comparaison des MOSFET sur silicium, *est, à notre connaissance, la plus petite reportée pour des TFT organiques* quelque soit le semi-conducteur organique utilisé et est comparable aux valeurs obtenues sur des TFT à semi-conducteurs minéraux (silicium amorphe par exemple, $S \approx 300 \text{ mV/dec}$).²⁰ Cette faible valeur de la pente sous le seuil est liée à la faible épaisseur de l'isolant de grille, la couche monomoléculaire ($d \approx 1.9 \text{ nm}$, donc la capacité d'isolant est assez grande) en comparaison de celle que l'on trouve sur les OTFT de la littérature dont l'isolant de grille, de l'oxyde de silicium est d'épaisseur supérieure à 50 nm . La tension de seuil V_T de nos OTFT, extraite en appliquant l'équation (IV.1) sur les caractéristiques $I_D(V_G)$ dans la zone linéaire (V_D faible), ne montre pas de variation substantielle en fonction de la longueur de canal et se situe aux environs de $V_T = -1.4 \text{ V}$. L'équation (IV.1) peut être appliquée car du fait de l'important recouvrement grille/source et grille/drain (la longueur de grille est beaucoup plus grande que la longueur du canal), les résistances série parasites éventuelles sont faibles.²¹

Dispositif	Pente sous le seuil	Dispositif	Pente sous le seuil
6-T/SiO ₂ ¹⁸	14 V/dec	Pentacene/SiO ₂ ²⁰	4.8 V/dec
6-T/OTS/SiO ₂ ¹⁸	8 V/dec	Pentacene/OTS/SiO ₂ ²⁰	1.7 V/dec
Nos OTFT	350 mV/dec	Si amorphe/SiO ₂ ²⁰	300 mV/dec

Tableau IV.3: Comparaison des valeurs de pente sous le seuil en fonction du semi-conducteur et de l'isolant de grille.

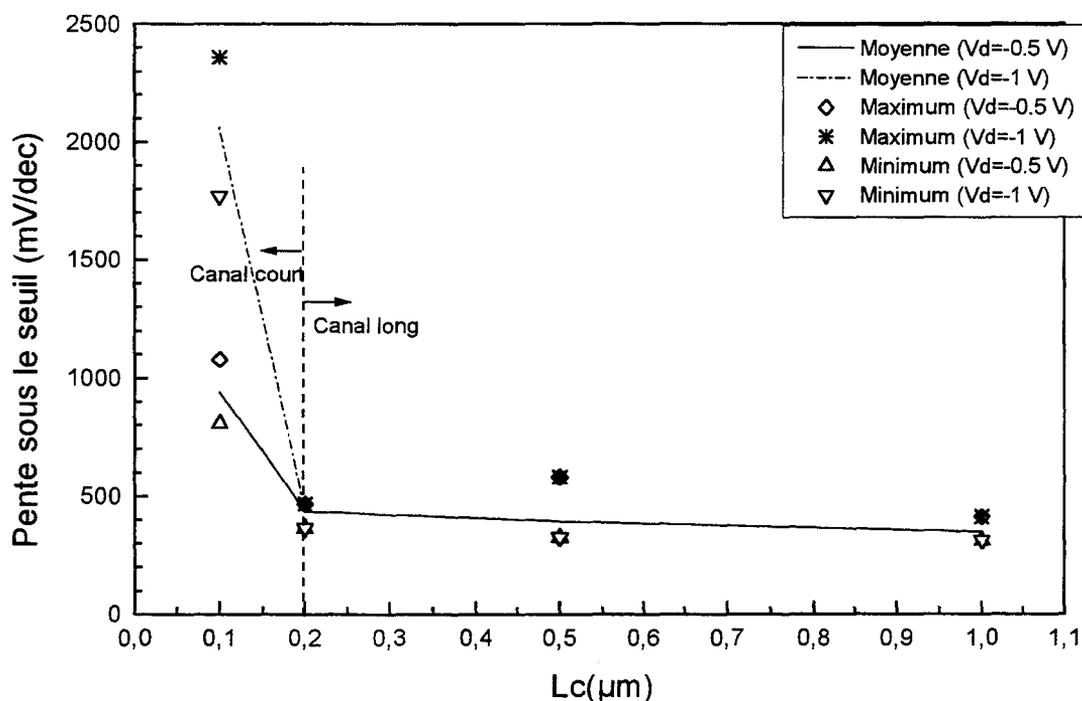


Figure IV.29: Valeurs de la pente sous le seuil en fonction de la longueur du canal pour différents V_D .

Du fait de la faible excursion de tension de drain et de grille autorisée, la saturation de la transconductance g_m des OTFT n'existe qu'à faible tension de drain V_D (typiquement $|V_D| < 0.5$ V) comme on peut le voir sur les courbes de transconductance (**Figure IV.30**). La mobilité d'effet de champ μ sera donc calculée pour des tensions de drain faibles. Pour s'affranchir des résistances parasites pouvant affecter nos dispositifs, nous appliquerons une méthode décrite par Jain²² pour l'extraction des paramètres du MOSFET. Cette technique consiste à éliminer l'influence d'une éventuelle résistance série en divisant la conductance g_D par la racine carrée de la transconductance g_m (voir équation IV.8). La valeur obtenue est alors indépendante de la résistance série et est une fonction linéaire de la tension de grille. La pente

de cette droite vaut alors $\sqrt{\mu C_i \frac{W}{L V_D}}$, valeur à partir de laquelle on peut calculer la valeur de la mobilité d'effet de champ μ . La valeur de mobilité obtenue à $V_D = -0.5$ V est dépendante de la longueur du canal (Figure IV.31) et vaut $\mu = (2 \pm 0.1) \times 10^4$ cm²/V.s pour $L = 0.5$ μm. Cette valeur de mobilité est faible en comparaison des valeurs reportées pour les meilleurs OTFT (voir Tableau IV.4).

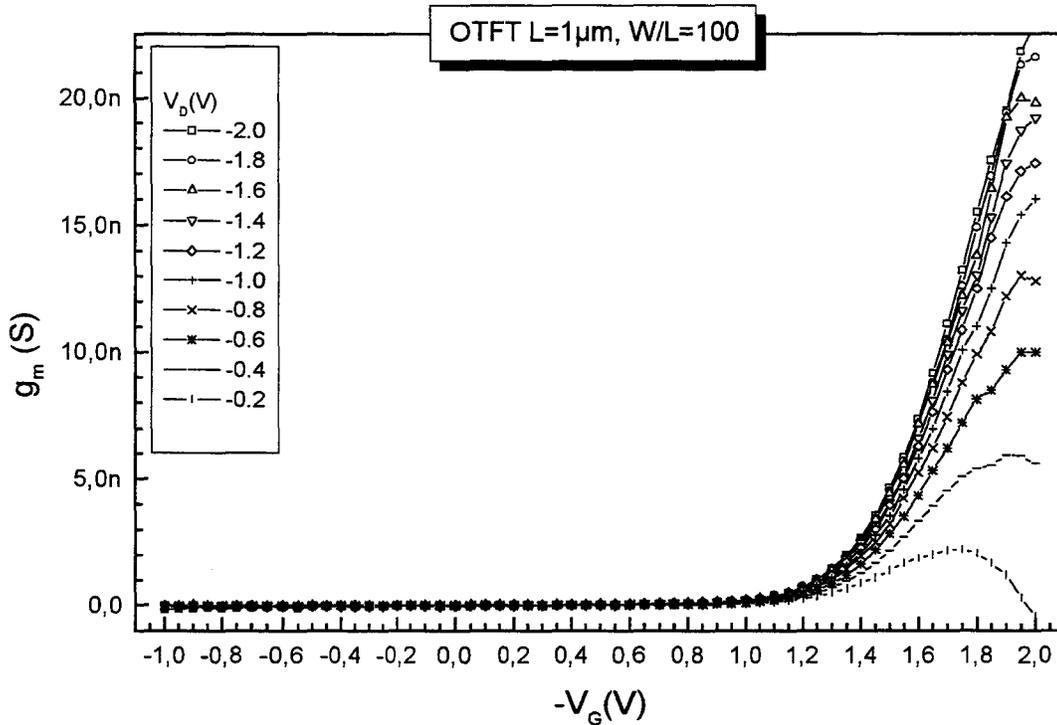


Figure IV.30: Exemple de transconductance d'un OTFT "canal long" ($L = 1$ μm).

Dispositif	Mobilité d'effet de champ @ champ électrique drain-source
Pentacène (évaporé)/SiO ₂ ²⁰	0.62 cm ² /V.s @ 40 kV/cm
Pentacène (par précurseur)/SiO ₂ ²³	10 ⁻² cm ² /V.s @ 20 kV/cm
6-T substitué par une chaîne latérale/SiO ₂ ²⁴	6x10 ⁻² cm ² /V.s @ 4 kV/cm
6-T/SiO ₂ ²⁵	2x10 ⁻³ cm ² /V.s @ 100 kV/cm
6-T mono-cristal/SiO ₂ ²⁶	7.5x10 ⁻² cm ² /V.s @ 20 kV/cm
Nos OTFT: 6-T/TETS modifié	2x10 ⁻⁴ cm ² /V.s @ 10 kV/cm

Tableau IV.4: Comparaison des mobilités d'effet de champ en fonction du champ électrique drain-source sur divers dispositifs.

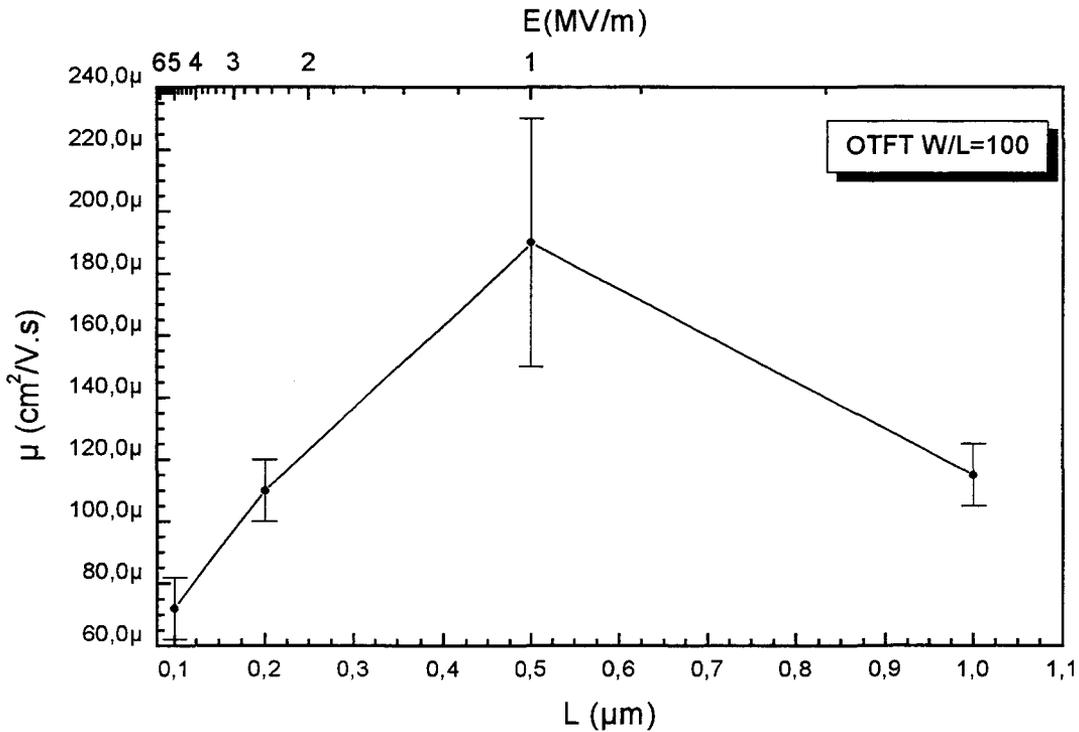


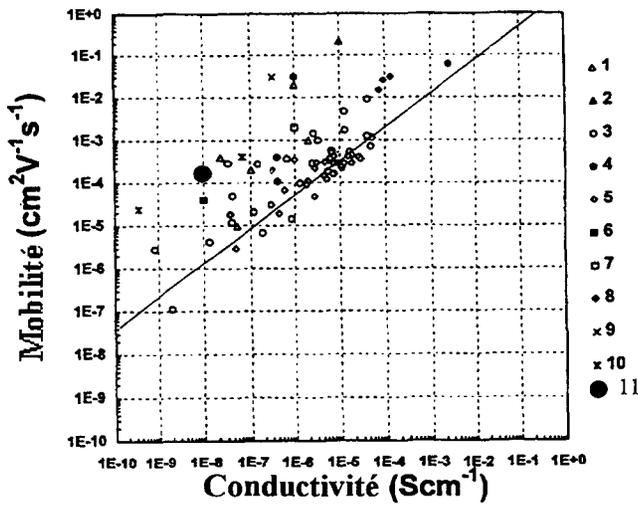
Figure IV.31: Mobilité d'effet de champ des OTFT à $V_D = -0.5 V$ en fonction de la longueur de grille.

L'augmentation, quand la longueur de canal décroît, peut être attribuée à un phénomène d'augmentation de la mobilité avec l'augmentation du champ électrique latéral (champ entre le drain et la source, à V_D constant il augmente quand la longueur de canal diminue), comme reporté par Torsi et al.²¹ Toutefois Torsi reporte ce phénomène pour un champ entre le drain et la source supérieur à $5 \times 10^4 V/cm$. La diminution que l'on observe pour les longueurs de canal inférieure a déjà été observée par Paloheimo sur des OTFT sub-microniques ($L=100 nm$) à polyhexylthiophène.²⁷ Il émet l'hypothèse qu'un désordre plus important et une décroissance du nombre de dopants non intentionnels sont à l'origine de cette décroissance, quand la longueur de canal diminue. Un article récent de Brown et al.²⁸ met en évidence une relation linéaire entre

la mobilité d'effet de champ et la conductivité du canal définie par $\sigma \cong \left(\frac{L}{Wt} \right) \frac{I_D}{V_D} \Big|_{V_G=0, V_D \rightarrow 0}$

avec t l'épaisseur de semi-conducteur. Le calcul de la conductivité σ par la formule précédente sur nos dispositifs de type "canal long" ($L > 0.2 \mu m$) donne une valeur comprise entre 10^{-9} et $10^{-7} S/cm$. La mobilité d'effet de champ reportée pour cette gamme de valeur (voir **Figure IV.32**) se situe alors entre 5×10^{-7} et $5 \times 10^{-4} cm^2/V.s$. *Nos dispositifs se trouvent donc dans la fenêtre supérieure de cette gamme, ce qui tempère le jugement (faible mobilité) émis plus haut, les*

conditions de dépôt du sexithiophène n'ayant pas été optimisées pour maximiser cette mobilité.



N° donnée	Matériau	Technique de dépôt	Reference
1	polythiophene	electrochimique	Koezuka et al.
2	poly(thienylene vinylene)	par précurseur:	Fuchigami et al.
3	pentacene	par précurseur:	Brown et al.
4	sexithiophene	par dépôt sous vide	Horowitz et al.
5	poly(thienylene vinylene)	par précurseur:	Brown et al.
6	polyacetylene	par précurseur:	Burroughes et al.
7	pentacene	par dépôt sous vide	Horowitz et al.
8	pentacene	par précurseur:	Brown et al.
9	sexithiophene	par dépôt sous vide	Dodabalapur et al.
10	pentacene	par dépôt sous vide	Dimitrakopoulos et al.
11	sexithiophene	par dépôt sous vide	Nos résultats

Figure IV.32: Mobilité d'effet de champ en fonction de la conductivité: comparaison entre nos résultats et la littérature (d'après [23, 28 et ref. in, 29]).

En appliquant la méthode de Jain²² pour calculer la résistance série (équation IV.8) nous trouvons des valeurs égales à environ $1/10^{\text{ème}}$ ($R_s \approx 10 \text{ M}\Omega$ à $V_G = -2 \text{ V}$ et $V_D = -0.5 \text{ V}$ pour un OTFT de $1 \mu\text{m}$ de longueur de canal) de la résistance totale du transistor ($1/g_D \approx 180 \text{ M}\Omega$ à $V_G = -2 \text{ V}$ et $V_D = -0.5 \text{ V}$ pour un OTFT de $1 \mu\text{m}$ de longueur de canal), ce qui valide l'hypothèse d'une faible résistance série faite par Torsi et al.²¹

$$R_s = \frac{1}{g_D} - \frac{L}{\mu C_i W (V_G - V_T)} \quad (\text{IV.8})$$

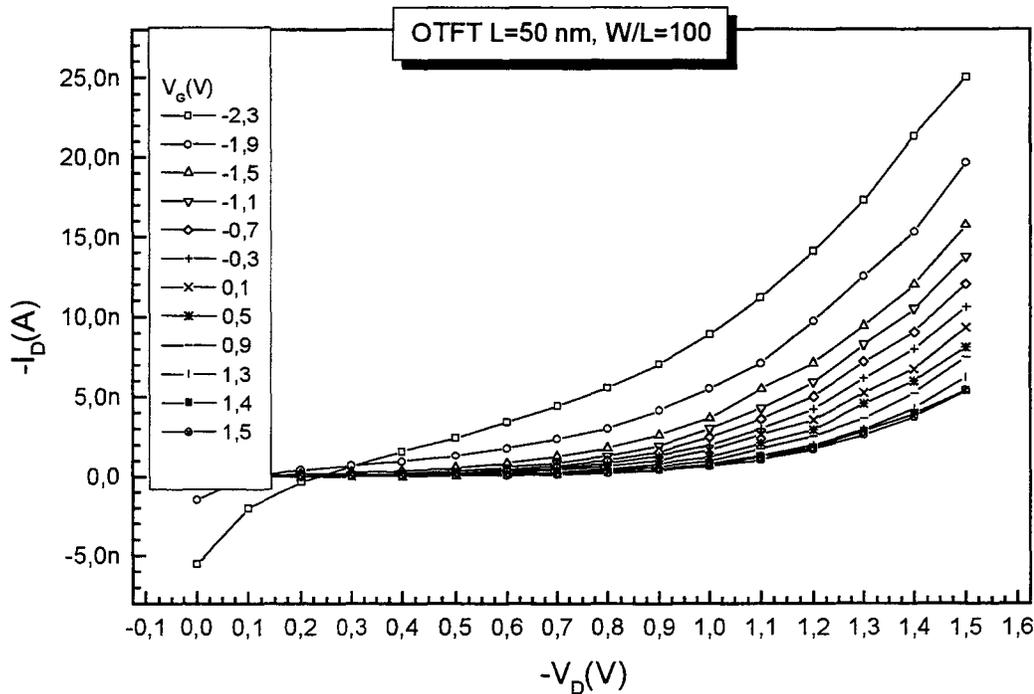


Figure IV.33: Caractéristiques $I_D(V_D)$ typiques d'un OTFT canal court ($L=50$ nm).

Les caractéristiques $I_D(V_D)$ font apparaître clairement les effets de canal court pour les OTFT de longueur de canal inférieure à $0.2 \mu\text{m}$ (Figure IV.33). Le courant positif observé à tension de drain nulle est dû au courant de fuite des reprints de contacts ($S=10^{-4} \text{cm}^2$). On s'aperçoit qu'il est impossible de bloquer complètement le transistor, le courant de drain augmentant avec la tension de drain même quand la grille est polarisée fortement en positif. Étant donné les faibles dimensions du canal, le champ électrique entre le drain et la source devient important ($>50 \text{ kV/cm}$) lorsque des tensions de drain aussi faibles que 0.5 V sont appliquées. La hauteur de barrière à l'injection des porteurs (trous) du métal des contacts de drain et source vers le polymère étant faible ($\approx 170 \text{ meV}$), nous avons donc envisagé que les caractéristiques $I_D(V_D)$ observées puissent être dues à un mécanisme de conduction par effet tunnel à travers la barrière Schottky de la source. Le tracé des caractéristiques des OTFT de type "canal court" (Figure IV.33) dans un diagramme de type Fowler-Nordheim, $\ln(I/E^2)=f(1/E)$, avec E le champ électrique entre la source et le drain, met clairement en évidence un phénomène de conduction par effet tunnel (Figure IV.34). L'exploitation des courbes en fonction de la tension de grille nous permet d'estimer la variation de la hauteur de barrière à l'injection avec le potentiel de grille (Figure IV.35). On constate que la hauteur de barrière reste faible (170 meV) même pour des tensions de grille de -1.5 V , ce qui explique le courant de drain assez important, et l'impossibilité de bloquer complètement ce courant en excès par la tension de grille.

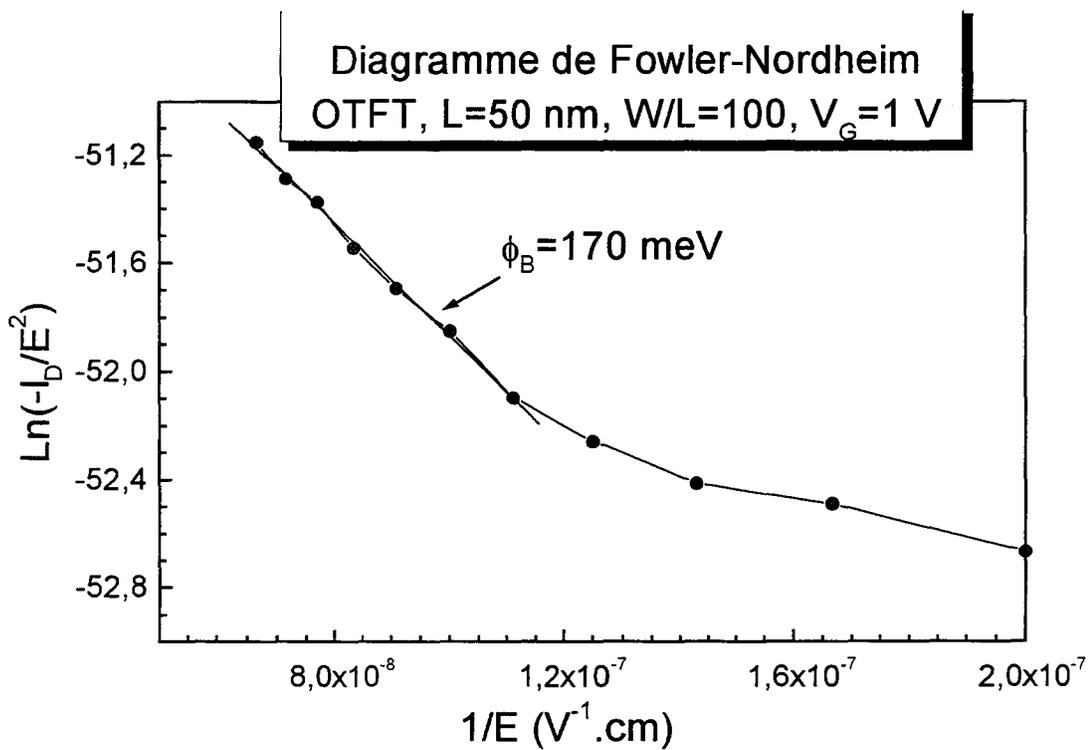


Figure IV.34: Diagramme de Fowler-Nordheim sur un OTFT de 50 nm de longueur de grille.

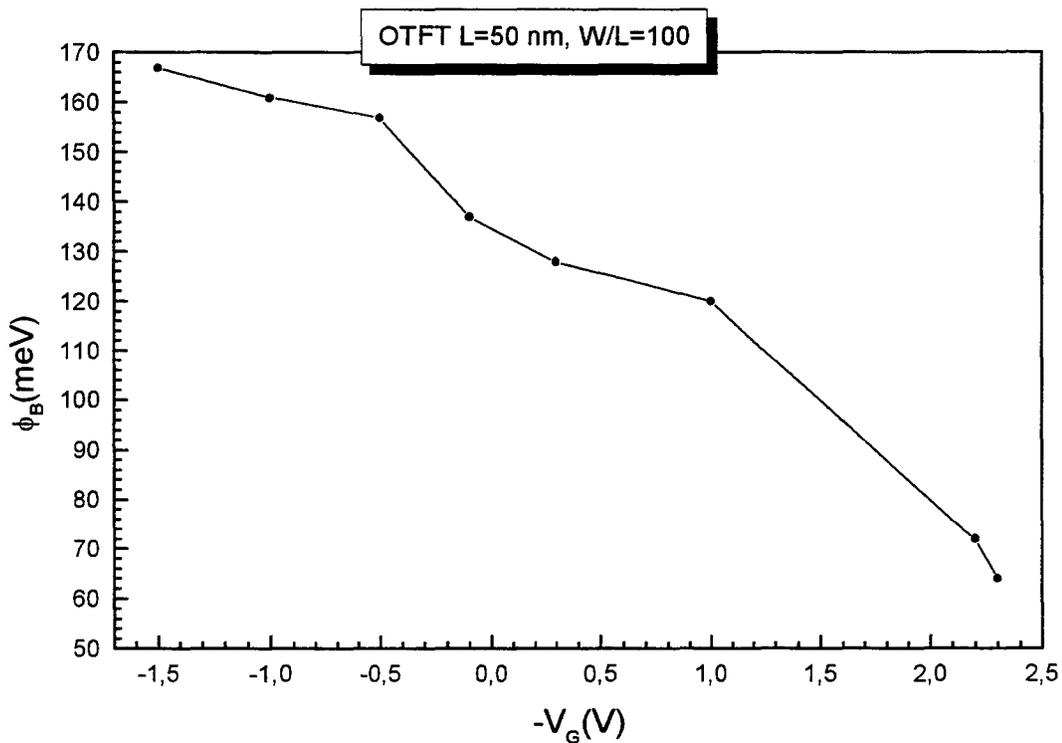


Figure IV.35: Variation de la hauteur de barrière source/polymère en fonction de la tension de grille pour un OTFT canal court ($L=50$ nm)

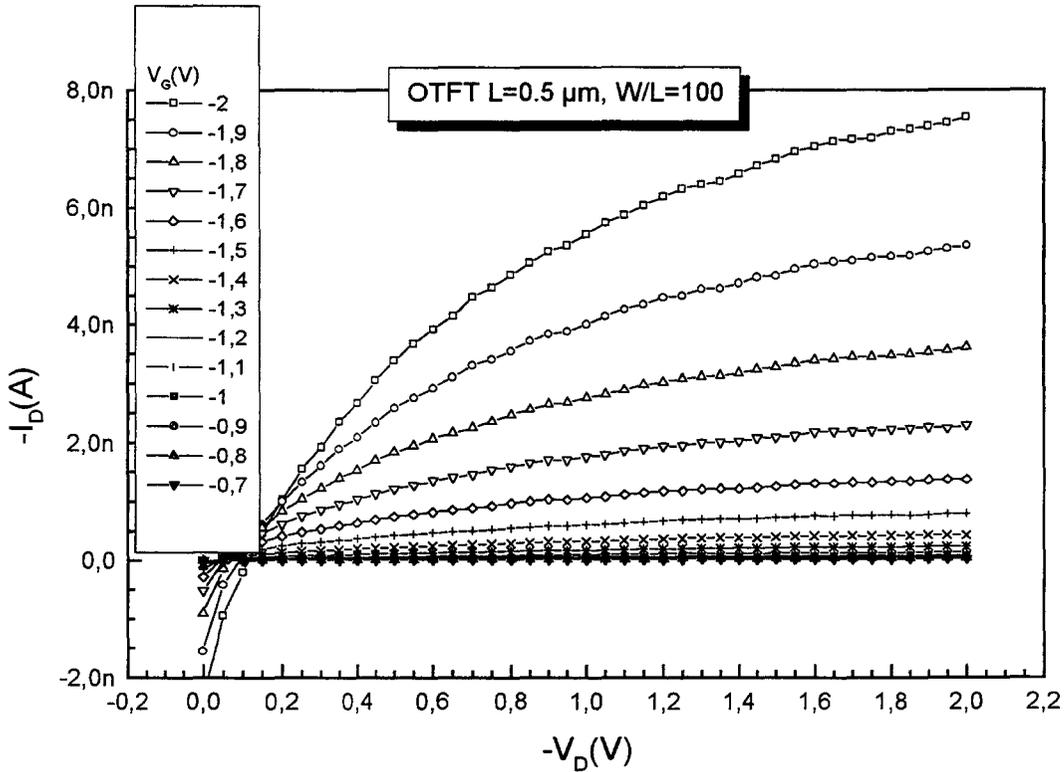


Figure IV.36: Caractéristiques $I_D(V_D)$ typiques d'un OTFT canal long ($L=0.5 \mu\text{m}$).

Les OTFT de longueur supérieure à $0.2 \mu\text{m}$ présentent quant à eux des caractéristiques $I_D(V_D)$ de type "canal long" (Figure IV.36). Le courant de drain est parfaitement modulé par la tension de grille et présente un régime de saturation. *Le coefficient d'extinction* (rapport du courant de drain dans l'état passant sur le courant de drain dans l'état bloqué, I_{on}/I_{off}) *pour les OTFT "canal long" ($L > 0.2 \mu\text{m}$) vaut en moyenne 10^4 pour une tension de drain de -0.5 V et diminue avec celle-ci ($\approx 3 \times 10^3$ à $V_D = -1 \text{ V}$). Cette valeur est un peu faible, en comparaison de celle reportée par Dodabalapur et al.²⁹ ($> 10^6$). Cependant cette valeur est sous estimée car le courant que l'on mesure dans l'état bloqué est une combinaison du courant de drain et du courant de fuite de grille, non négligeable du fait de la grande surface des reports de contacts ($I_G \approx 50\text{-}100 \text{ pA}$ à $V_G = -1 \text{ V}$, $V_D = -1 \text{ V}$). De plus, l'existence de ce courant de fuite de grille permet d'expliquer la diminution anormale du coefficient d'extinction quand V_D augmente. On peut donc estimer que le coefficient d'extinction est au moins dix à cent fois plus important que celui mesuré, ce qui donne un résultat comparable à Dodabalapur et al.²⁹ et cohérent avec la faible valeur de conductivité mesurée²⁸ (plus la conductivité est faible et plus le coefficient d'extinction est grand).*

3. Conclusion

En conclusion, nous démontrons la faisabilité de OTFT à canal nanométrique, jusqu'à $L=50$ nm et la possibilité d'utiliser les couches monomoléculaires auto-assemblées en tant qu'isolant de grille dans ces dispositifs. Nous montrons que les couches monomoléculaires et le semi-conducteur organique (sexithiophène) peuvent supporter, des étapes de process de la technologie standard (Lift-Off, lithographie...), sans dégradation notable de leurs qualités électriques. Les performances obtenues jusqu'à des longueurs de canal de $0.2 \mu\text{m}$, bien qu'elles ne soient pas optimales notamment pour la mobilité et le coefficient d'extinction, sont encourageantes, surtout pour les valeurs de pente sous le seuil obtenues ($S \approx 350$ mV/dec, aussi bonne que pour les TFT au silicium amorphe). Les TFT présentent des caractéristiques type "canal long" jusqu'à environ $0.2 \mu\text{m}$ de longueur de grille et deviennent de type "canal court" pour une longueur de grille inférieure à $0.2 \mu\text{m}$. Sous réserve d'améliorer le coefficient d'extinction, ces OTFT sont les candidats idéaux pour la réalisation de circuits intégrés polymères du fait de leur petite longueur de canal (fréquence de travail plus élevée) et de leur faible pente sous le seuil (pouvoir de commande important). Cependant la faible hauteur de barrière à l'injection des trous entre les contacts de source et de drain et le polymère favorise les mécanismes de conduction par effet tunnel quand la longueur de canal diminue en dessous de $0.2 \mu\text{m}$, ce qui limite la réduction de taille de ces dispositifs.

REFERENCES CHAPITRE IV

- ¹: P. Candelier, "Contribution à l'amélioration de la fiabilité des mémoires non volatiles de type flash EEPROM", Thèse de l'université Joseph Fourier, Grenoble 1 (1997)
- ²: C. Drury, K. Hart, D. de Leeuw, European Conference on Molecular Electronic, non publié, 69 (1997)
- ³: "Physics of Semiconductor Devices, 2nd Edition", S.M. Sze Ed., Wiley & Sons, New-York (1981)
- ⁴: M.P. Lepselter, S.M. Sze, Proc. IEEE **56**, 1088 (1968)
- ⁵: J.R. Tucker, C. Wang, P.S. Carney, Appl. Phys. Lett. **65**, 618 (1994)
- ⁶: C. Boulas, "Contribution à l'étude des propriétés isolantes de monocouches d'alkyltrichlorosilanes auto assemblées sur substrat de silicium", Thèse de l'université de Lille I (1996); D. Vuillaume, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **446**, W.L. Warren, R.A.B. Devine, M. Matsumura, S. Cristoloveanu, Y. Homma, J. Kanicki Eds., 79 (1996)
- ⁷: C.J. Koeneke, S.M. Sze, R.M. Levin, E. Kinsbron, IEEE IEDM'81, 367 (1981)
- ⁸: M. Sugino, L.A. Akers, M.E. Rebeschini, IEEE Trans. Elec. Dev. **30**, 110 (1983)
- ⁹: D. Misra, V.S. Simhadri, Solid State Elec. **35**, 829 (1992)
- ¹⁰: J.A.M. Sondag-Huethorst, H.R.J. van Helleputte, L.G.J. Fokkink, Appl. Phys. Lett. **64**, 285 (1994)
- ¹¹: M.J. Lercell, R.C. Tiberio, P.F. Chapman, H.G. Craighead, C.W. Sheen, A.N. Parikh, D.L. Allara, J. Vac. Sci. Technol. B **11**, 2823 (1993)
- ¹²: J. Collet, "Les couches monomoléculaires organiques comme films isolants ultra-minces en micro-électronique: caractérisation", Rapport de DEA de l'Université de Lille 1 (1993)
- ¹³: P. Fontaine, "Caractérisation électrique de couches monomoléculaires greffées sur silicium", rapport de DEA de l'université de Lille 1 (1991)
- ¹⁴: Y. Taur, S. Cohen, S. Wind, T. Lii, C. Hsu, D. Quinlan, C.A. Chang, D. Buchanan, P. Agnello, Y.-J. Mii, C. Reeves, A. Acovic, V. Kesan, IEEE El. Dev. Lett. **14**, 304 (1993)

- ¹⁵: S.A. Rishton, K. Ismail, J.O. Chu, K. Chan, *Microelec. Eng.* **35**, 361 (1997)
- ¹⁶: J.P. Snyder, C.R. Helms, Y. Nishi, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1420 (1995)
- ¹⁷: I.D. Parker, *J. Appl. Phys. Lett.* **75**, 1650 (1994)
- ¹⁸: J. Collet, D. Vuillaume, O. Tharaud, C. Legrand, A. Chapoton, ECME'97, non publié (1997); J. Collet, O. Tharaud, C. Legrand, A. Chapoton, D. Vuillaume, *Mat. Res. Soc. Fall Meeting, Boston, à paraître Vol 488* (1997)
- ¹⁹: G. Horowitz, *Adv. Mater.* **8**, 177 (1996)
- ²⁰: Y.Y. Lin, D.J. Gundlach, S.F. Nelson, T.N. Jackson, *IEEE Trans. El. Dev.*, (1997)
- ²¹: L. Torsi, A. Dodabalapur, H.E. Katz, *J. Appl. Phys.* **78**, 1088 (1995)
- ²²: S. Jain, *IEEE Proc.* **135 Pt. I**, 163 (1988)
- ²³: A.R. Brown, A. Pomp, D.M. de Leeuw, D.B.M. Klaasen, E.E. Havinga, P. Herwig, K. Müllen, *J. Appl. Phys.* **79**, 2136 (1996)
- ²⁴: F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, P. Srivastava, *Science* **265**, 1684 (1994)
- ²⁵: F. Garnier, A. Yassar, R. Hajlaoui, G. Horowitz, F. Deloffre, B. Servet, S. Ries, P. Alnot, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8716 (1993)
- ²⁶: G. Horowitz, F. Garnier, A. Yasser, R. Hajlaoui, F. Kouki, *Adv. Mater.* **8**, 52 (1996)
- ²⁷: J. Paloheimo, "Studies of the electronic properties of conjugated polymers: From dimerization to charge transport in polymeric transistors", Ph. D Thesis, Helsinki, Finland (1993); S. Franssila, J. Paloheimo, P. Kuivalainen, *IEEE El. Let.* **29**, 713 (1993)
- ²⁸: A.R. Brown, C.P. Jarret, D.M. de Leeuw, M. Matters, *Synthetic Metals* **88**, 37 (1997); H. Koezuka, A. Tsumura, A. Fuchigami, K. Kuramoto, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1794 (1993); A. Fuchigami, A. Tsumura, H. Koezuka, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1372 (1993); G. Horowitz, F. Deloffre, F. Garnier, R. Hajlaoui, M. Hmyene, A. Yassar, *Synth. Met.* **54**, 435 (1993); J. H. Burroughes, C.A. Jones, R.H. Friend, *Nature* **335**, 137 (1988); G. Horowitz, X.Z. Peng, D. Fichou, F. Garnier, *Synth. Met.* **41-43**, 1127 (1991); C.D Dimitrakopoulos, A.R. Brown, A. Pomp, *J. Appl. Phys.* **80**, 2501 (1996)
- ²⁹: A. Dodabalapur, L. Torsi, H.E. Katz, *Science* **268**, 270 (1995)

**CONCLUSION GENERALE
PERSPECTIVES**

Conclusion et perspectives

L'intégration poussée des dispositifs électroniques, pour des raisons de performances et d'économie, conduit à une réduction de taille de plus en plus importante des constituants élémentaires de ces dispositifs. A l'heure actuelle, les dispositifs présents sur le marché sont constitués de transistors à effet de champ (FET) d'une longueur de canal $L=0.35 \mu\text{m}$ et la prochaine génération sera elle constituée de transistors d'une longueur de canal $L=0.25 \mu\text{m}$. Nous avons montré dans ce travail qu'il était possible de réaliser des transistors à effet de champ à semi-conducteurs organiques ou minéraux largement sub-microniques et nanométriques (jusqu'à 25 nm de longueur de grille) exploitant les possibilités d'une technique d'auto-assemblage de monocouche organique sur substrat solide.

Nous avons d'abord étudié, au chapitre II, la fabrication des couches monomoléculaires auto-assemblées sur silicium par la technique dite de silanisation, technique de chimisorption en solution qui permet sous certaines conditions, d'obtenir une monocouche "dense et ordonnée". Ces couches monomoléculaires peuvent être modifiées, après leur greffage chimique sur le substrat de silicium, par des réactions de chimie organique classique. Dans cette étude nous avons fonctionnalisé par des groupements conjugués (π) des monocouches initialement isolantes faites à base de longues chaînes alkyles (σ). Cette modification chimique, ainsi que le greffage direct de molécules comportant une chaîne alkyle isolante (σ) et un groupement conjugué (π), permet de réaliser des assemblages moléculaires σ - π qui présentent des caractéristiques isolantes dans la direction perpendiculaire et conductrice dans la direction parallèle à la monocouche. Nous avons montré, par des moyens de caractérisation structurale (spectroscopie infrarouge, réflectivité de rayons X, mesure d'énergie de surface, spectroscopie de photo-électrons X et ellipsométrie) que les couches monomoléculaires réalisées avec un protocole expérimental bien maîtrisé étaient "denses et ordonnées" et que les étapes de modification chimique (oxydation, estérification) ou les traitements thermiques (recuits jusqu'à 350 °C sous hélium) n'affectaient pas ces caractéristiques. Les études structurales ont aussi montré que les groupements π (alcool benzylique, pyrène méthanol, rétinol, carbazole) couvrent la surface avec quasiment la compacité maximale permise par l'encombrement stérique.

Dans le chapitre III, nous avons montré, par des mesures électriques ($I(V)$, capacité, photoémission) que les monocouches présentaient un caractère isolant marqué ($J < 10^{-6}$ A/cm² à 1V) dans la direction perpendiculaire au substrat. Les assemblages moléculaires σ - π présentent ce même caractère isolant dans la direction perpendiculaire et un caractère conducteur marqué dans la direction parallèle au substrat (anisotropie de conduction $\sigma_{//}/\sigma_{\perp} = 10^7$ - 10^8), que l'on peut attribuer à la compacité des groupements conjugués, compacité qui favorise le recouvrement des orbitales π dans le plan de la monocouche. Une telle anisotropie à l'échelle de la monocouche n'a jamais été observée à notre connaissance.

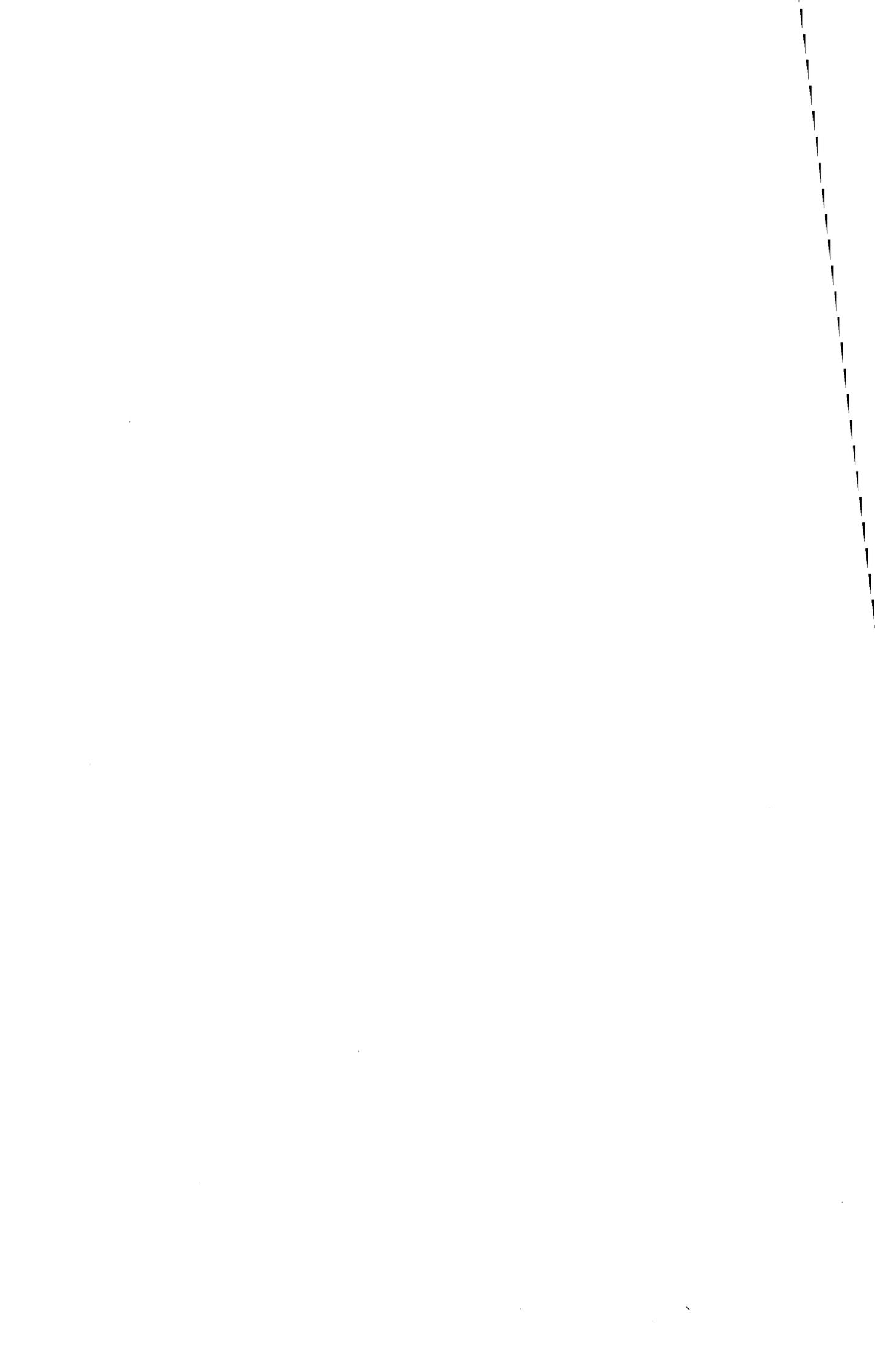
Enfin, au chapitre IV, nous présentons deux dispositifs électroniques sub-microniques et nanométriques à base de couches monomoléculaires auto-assemblées. Nous avons montré que les techniques de lithographies standards (lithographie électronique, métallisation, Lift-Off) sont adaptables aux couches monomoléculaires avec des modifications mineures et permettent d'atteindre des dimensions de grille aussi petites que 25 nm. Le premier de ces dispositifs est un transistor à effet de champ à grille isolée par une couche monomoléculaire et à contacts Schottky sur silicium (SB-MMSFET), de longueur de grille comprise entre 1 μ m et 25 nm. Il est aussi performant que des transistors Schottky à grille isolée par un oxyde de silicium. Nous montrons que ce transistor présente des caractéristiques "canal long" jusqu'à une longueur de grille de 0.2 μ m et un bon contrôle du courant de drain par la grille jusqu'à une longueur de grille de 100 nm. Par ailleurs, un refroidissement du dispositif d'environ 60 K permet d'améliorer grandement les performances du dispositif, que ce soit au niveau du courant de fuite de drain ou de la pente sous le seuil. Le deuxième dispositif est un transistor film mince organique sub-micronique et nanométrique (OTFT) à isolant de grille moléculaire et à canal semi-conducteur organique (sexithiophène) de longueur de grille comprise entre 1 μ m et 50 nm. Nous avons montré que les techniques de lithographies standards (lithographie électronique, métallisation, Lift-Off) sont utilisables sur le sexithiophène et permettent de réaliser des TFT de longueur de grille aussi petites que 50 nm. Bien que globalement moins performant que les meilleurs OTFT à isolant de grille minéral, notamment pour ce qui est de la mobilité et du coefficient d'extinction, nos transistors présentent un courant de drain très bien contrôlé par la tension de grille (pente sous le seuil égale à celle des TFT à silicium amorphe) jusqu'à des longueurs de grille de 200 nm. En dessous de cette longueur, un courant tunnel important perturbe le fonctionnement du dispositif.

Il serait intéressant d'améliorer la technologie employée pour réaliser le SB-MMSFET, par exemple en utilisant pour les contacts Schottky des métaux présentant une plus grande hauteur de barrière sur silicium de type n pour améliorer les performances du dispositif, ou des matériaux comme le germanium pour réaliser un SB-MMSFET canal n. Une technologie à grille auto-alignée ou à grille recouvrante permettrait de diminuer la résistance série parasite due à l'interstice entre le canal et les contacts de source et de drain. Un meilleur contrôle de la qualité de l'oxyde natif (nécessaire pour le greffage de la monocouche), par exemple en oxydant le substrat dans une eau desionisée à 80 °C [H. Angermann, W. Henrion, M. Rebien, K. Kliefoth, D. Fischer, J.T. Zettler, *Microelec. Eng.* 36, 43 (1997)], permettrait aussi d'améliorer les performances, notamment la pente sous le seuil et le décalage de la tension de seuil. Enfin, concernant ce type de dispositif, un transfert de la technologie SB-MMSFET sur des matériaux semi-conducteurs différents du silicium et pour lesquels on ne connaît pas de bon isolant de grille (par exemple GaAs) serait très intéressant à mettre en oeuvre.

Pour le OTFT, au vu des performances moyennes obtenues (coefficient d'extinction et mobilité d'effet de champ faibles, mais bonne valeur de pente sous le seuil) un effort doit être fait pour obtenir un matériau semi-conducteur organique de meilleure qualité. Cela passe par un contrôle de la qualité de l'interface isolant/semi-conducteur organique, soit en modifiant les propriétés physico-chimiques de la surface sur laquelle on dépose le semi-conducteur organique (par exemple polarité, énergie de surface...) soit en jouant sur la température et la vitesse de dépôt du polymère (augmenter la température du substrat et diminuer la vitesse de dépôt). Par exemple, la modification des propriétés de surface du SiO₂ par greffage de molécules d'OTS des OTFT à isolant de grille en oxyde de silicium et à sexithiophène fait apparaître une amélioration notable de la pente sous le seuil et du coefficient d'extinction [J. Collet et al., ECME'97, non publié, (1997); O. Tharaud et al., MRS Fall Meeting, Boston, à paraître (1997)]. L'utilisation de matériaux semi-conducteurs différents, comme par exemple le pentacène, est aussi à envisager pour atteindre des performances semblables à celles obtenues avec les TFT à semi-conducteur minéral (TFT à silicium amorphe par exemple).

Enfin, au vu des excellentes caractéristiques électriques obtenues à l'échelle de la monocouche sur les assemblages moléculaires σ - π ($\sigma_{//}/\sigma_{\perp}=10^7$ - 10^8 , $J_{\perp}<10^{-6}$ A/cm² à 1V), la réalisation de dispositifs électroniques nanométriques uniquement à couche monomoléculaire est envisageable et représenterait un défi pour le développement de l'électronique moléculaire. Par exemple, Zhou et al. [Zhou et al., *Appl. Phys. Lett.* 70, 598 (1997)] ont proposé le concept

d'un transistor moléculaire basé sur une transition de Mott (transition métal-isolant observé par exemple dans les complexes organiques à transfert de charges) dans une couche moléculaire. Nous avons entrepris de tester ce concept en utilisant une de nos monocouches σ - π et des étapes de nano-lithographies pour réaliser un dispositif de longueur de canal inférieure à 50 nm (voire moins). Faute de temps nous n'avons pas pu obtenir de résultats mais cette recherche est poursuivie au laboratoire.



Annexe

Publications associées à ces travaux:

D. Vuillaume, P. Fontaine, J. Collet, D. Deresmes, M. Garet, F. Rondelez, *Microelectronic Engineering* **22**, 101 (1993)

D. Vuillaume, J. Collet, P. Fontaine, D. Deresmes, M. Garet, F. Rondelez, Proc. ESSDERC'93, (Ed. J. Borel, P. Gentil, J.P. Noblanc, A. Nouailhat and M. Verdone, Editions Frontières, Gif-sur-Yvettes, 1993), p. 185

D. Vuillaume, C. Boulas, J. Collet, J.V.Davidovits, F. Rondelez, *Appl. Phys. Lett* **69**, 1646 (1996)

J. Collet, M. Bonnier, O. Bouloussa, F. Rondelez, D. Vuillaume, *Microelectronic Engineering* **36**, 119 (1997)

J. Collet, D. Vuillaume, M. Bonnier, O. Bouloussa, F. Rondelez, J.M. Gay, K. Kham, C. Chevrot, *MRS Symp. Proc.* **488** à paraître (1997)

J. Collet, O. Tharaud, C. Legrand, A. Chapoton, D. Vuillaume, *MRS Symp. Proc.* **488** à paraître (1997)

Communications internationales:

Int. Conf. on Insulating Films on Semiconductors (INFOS'93), Delft (The Netherland) 1993. Communication: Alkyl-trichlorosilane monolayers as ultrathin insulating film for silicon MIS devices. D. Vuillaume, P. Fontaine, J. Collet, D. Deresmes, M. Garet, F. Rondelez.

European Solid State Device Research Conf. (ESSDERC'93), Grenoble (France) 1993. Communication: Silicon based MIS devices with organic molecular monolayer as ultra-thin insulating film. D. Vuillaume, J. Collet, P. Fontaine, D. Deresmes, M. Garet, F. Rondelez.

4th European Conference on Molecular Electronics, Leuven (Belgique) 1996.
Communication: Investigation and tailoring of the electrical properties of end-group functionalized self-assembled monolayers. J. Collet, D. Vuillaume, M. Bonnier, O. Bouloussa, F. Rondelez. (Non publié).

European Conference on Organized Films (ECOF6), Sheffield (United Kingdom) 1996.
Communication: Electrical transport in end-group functionalized self-assembled monolayers. J. Collet, M. Bonnier, O. Bouloussa, F. Rondelez, D. Vuillaume. (Non publié).

Int. Conf. on Insulating Films on Semiconductors (INFOS'97), Stenungsund (Suède) 1997. Communication: Electrical properties of end-group functionalized self-assembled monolayers. J. Collet, M. Bonnier, O. Bouloussa, F. Rondelez, D. Vuillaume.

5th European Conference on Molecular Electronics, Cambridge (United Kingdom) 1997. Communication: Improved characteristics of organic FET using self-assembled monolayers. J. Collet, D. Vuillaume, O. Tharaud, C. Legrand, A. Chapoton. Non publié.

Communications nationales:

Congrès Général de la Société Française de Physique, Marseille (France) 1995.
Communication: Optimisation des propriétés électroniques de monocouches organiques auto-assemblées. J. Collet, C. Boulas, J.V. Davidovits, F. Rondelez, D. Vuillaume; Non publié.

5^{èmes} Journées de la Matière Condensée, Société Française de Physique, Orléans (France) 1996. Communication: Energies de barrière aux interfaces semi-conducteur/couche organique monomoléculaire auto-assemblées. J. Collet, C. Boulas, D. Vuillaume. Non publié.

Communication: Fonctionnalisation de films moléculaires auto-assemblés: caractérisations électriques. J. Collet, M. Bonnier, O. Bouloussa, F. Rondelez, D. Vuillaume. Non publié.



RESUME

L'objectif de ce travail est d'étudier et de réaliser des composants électroniques nanométriques à base de films monomoléculaires organisés. Pour cela, nous avons utilisé une méthode d'auto-assemblage des molécules organiques sur un substrat de silicium.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la fabrication de couches monomoléculaires auto-assemblées sur silicium par la technique de silanisation (greffage covalent de molécules possédant un groupe silane sur le substrat). Nous nous sommes servis de ces couches monomoléculaires comme base de réalisation d'assemblages moléculaires comportant une chaîne alkyle saturée et un groupement terminal conjugué. Nous avons mis en évidence par des caractérisations structurales que ces assemblages sont denses et ordonnés. Des mesures électriques ont montré que ces assemblages présentaient un caractère isolant marqué dans la direction perpendiculaire à la monocouche et un caractère conducteur dans la direction parallèle, donnant naissance à une forte anisotropie de conductivité, très intéressante pour la réalisation de dispositifs en nano-électronique et en électronique moléculaire.

Nous avons ensuite réalisé et étudié deux dispositifs électroniques nanométriques à base de couches monomoléculaires auto-assemblées sur silicium. Le premier dispositif est un transistor à effet de champ à grille (longueur minimale=25 nm) isolée par une couche monomoléculaire et à contacts source -drain Schottky. Il présente des caractéristiques de type "canal long" jusqu'à environ 0.1 μm de longueur de grille et est aussi performant que des dispositifs similaires à grille isolée par un oxyde de silicium. Un fonctionnement à basse température (≈ 200 K) améliore notablement les performances du dispositif. Le second dispositif est un transistor film mince organique à sexithiophène et à grille (longueur minimale=50 nm) isolée par une couche monomoléculaire. Il présente des caractéristiques de type "canal long" jusqu'à des longueurs de grille de 0.2 μm . En dessous de 0.2 μm , le fonctionnement est perturbé par un effet tunnel important entre la source et le drain. Nous démontrons que les couches monomoléculaires sont utilisables comme isolant de grille dans des transistors à effet de champ de longueur de grille aussi petite que 25 nm.

MOTS CLEFS

Film monomoléculaire auto-assemblé
Silanisation
Assemblages supramoléculaires
Semi-conducteur organique

Capacité MIS
Transistor à effet de champ, MISFET
Transistor Schottky, SB-MISFET
Transistor film mince organique, OTFT