Jen 20-217L

N° d'ordre : 2413

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE
Spécialité: ELECTRONIQUE

par

Olivier THARAUD

CONTRIBUTION A LA REALISATION TECHNOLOGIQUE ET A LA CARACTERISATION DE TRANSISTORS MISFET ORGANIQUES. APPLICATION A L'ETUDE DE TRANSISTORS A PARTIR D'ISOLANTS ORIGINAUX.

Soutenue le 14 Décembre 1998 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury : MM.	Y. CROSNIER	Président
	G. HOROWITZ	Rapporteur
	D. REMIENS	Rapporteur
	C. BELOUET	Examinateur
	D. VUILLAUME	Examinateur
	C. LEGRAND	Examinateur
	A. CHAPOTON	Examinateur

UNIVERSITÉ DES SC. ET TECHN. BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE LILLE

Ce travail a été effectué au sein de l'équipe Nouveaux Matériaux du Département Hyperfréquences et Semi-Conducteurs de l'Institut d'Electronique et de Micro-électronique du Nord.

Je remercie Monsieur le Professeur Y. CROSNIER du Département Hyperfréquences et Semi-conducteurs qui me fait l'honneur de juger ce travail.

Je remercie également Monsieur G. HOROWITZ, Directeur de Recherches au CNRS du Laboratoire des Matériaux Moléculaires de Thiais, pour m'avoir fait l'honneur d'être rapporteur de ce travail. Je le remercie également de m'avoir dépanné en me fournissant du sexithiophène.

Que Monsieur le Professeur D. REMIENS, du Laboratoire des Matériaux Avancés Céramiques de l'Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, soit remercié d'avoir accepté d'être rapporteur de ce travail et d'avoir permis une collaboration sur les films ferroélectriques.

Je remercie Monsieur D. VILLAUME, Directeur de Recherches au CNRS du département ISEN de l'IEMN, d'avoir accepté de participer à ce jury et je lui suis reconnaissant ainsi qu'à Monsieur J. COLLET de leur collaboration lors de l'étude des transistors à couches monomoléculaires.

J'adresse mes remerciements à Monsieur C. BELOUET, Responsable d'un Pôle de Compétence "Matériaux et Procédés" à Alcatel Recherches qui a accepté de participer à ce jury.

Je remercie particulièrement Monsieur le Professeur A. CHAPOTON de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, Responsable de l'équipe "Nouveaux Matériaux" et le Professeur C. LEGRAND de l'Université du Littoral-Côte d'Opale qui m'ont proposé le sujet et apporté une aide tout au long de ce travail.

Ce travail fait une large place à la technologie. Il n'aurait pu être effectué sans l'aide de plusieurs personnes de la Centrale de Technologie de l'IEMN en particulier Monsieur PIERREL ainsi que Messieurs MULLER et LEROY. Qu'ils en soient remerciés.

Mes remerciements vont également à Monsieur DEHORTER qui a assuré la reproduction de ce mémoire.

Enfin, je remercie tous mes amis de l'équipe Nouveaux Matériaux ainsi que tous ceux de l'IEMN qui m'ont témoigné leur sympathie. Je n'en donnerai pas la liste de peur d'en oublier.

SOMMAIRE

Introduction générale.....1

Bibliographie de l'introduction.....3

Chapitre I. Généralités sur les polymères conducteurs et les transistors à effet de champs organiques.....4

I-1 GENERALITES SUR LES POLYMERES CONDUCTEURS.....6

I-1-1 Les différentes familles de polymères conducteurs.....6

I-1-2 Origine de la conductivité dans les polymères conducteurs.....8

I-1-2-1 Structure de bandes d'énergie dans les polymères conducteurs.....9

I-1-2-2 Conductivité au niveau de la chaîne dans les PC.....10

I-1-2-3 Comportement macroscopique.....11

I-1-3 Techniques de dopage des polymères conducteurs.....18

I-1-3-1 Dopage chimique.....18

I-1-3-2 Dopage électrochimique.....18

I-1-3-3 Dopage par implantation ionique.....19

I-2 ETAT DE L'ART SUR LES TRANSISTORS ORGANIQUES A BASE DE POLYMERE CONDUCTEUR JUSQU'EN 1994.....19

I-2-1 Rappel du principe du transistor MISFET (modèle de Sze).....19

I-2-1-1 Fonctionnement.....19

I-2-1-2 Détermination des principaux paramètres des transistors MISFET sans courant ohmique.....24

I-2-1-3 Influence du courant ohmique.....25

I-2-2 Géométrie des transistors à effet de champ organiques.....27

I-2-2-1 Les transistors à grille isolée minérale.....27

I-2-2-2 Les transistors à grille isolée organique.....29

I-2-2-3 Les transistors à grille Schottky.....29

I-2-3 Méthode de réalisation des couches actives.....29

I-2-3-1 Méthode de dépôt à la tournette.....29

I-2-3-2 Méthode de dépôt par évaporation sous vide.....31

I-2-3-3 Autres méthodes de dépôt.....31

I-2-4 Résultats publiés dans la littérature jusqu'en 1994.....33

I-2-4-1 Critères de classement des transistors organiques de la littérature.....35

I-2-4-2 Commentaires des tableaux de synthèse.....35

I-2-5 Applications des transistors MISFET organiques.....37

I-2-5-1 Application aux circuits logiques.....37

I-2-5-2 Application aux écrans plats à matrice active.....39

I-2-6 Objectif du travail présenté.....41

Bibliographie du chapitre I.....42

Chapitre II. Etude de l'influence de quelques paramètres des transistors à effet de champs organiques.....46

II-1 TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....48

II-1-1 Propriétés et synthèse du matériau.....48

II-1-1-1 Choix du matériau.....48

II-1-1-2 Synthèse du α6T.....48

II-1-1-3 Propriétés du α6T.....49

II-1-2 Technologie de fabrication des transistors organiques.....51

II-1-2-1 Réalisation de la grille.....51

II-1-2-2 Réalisation des contacts source et drain.....51

II-1-2-3 Dépôt de la couche active organique.....56

II-1-3 Banc de mesures électriques.....57

II-2 ETUDE DE L'INFLUENCE DE DIFFERENTS PARAMETRES SUR LES PERFORMANCES DES TRANSISTORS.....59

II-2-1 Influence de la couche active.....59

II-2-1-1 Etude en fonction de l'épaisseur de la couche active.....59

II-2-1-2 Etude de l'influence de la température du substrat lors du dépôt de la couche active.....65

II-2-1-3 Etude du recuit de la couche active.....66

II-2-1-4 Conclusion sur la couche active.....74

II-2-2 Etude de l'isolation des transistors *74*

II-2-2-1 Isolation des transistors par la technique du " lift-off " *74*

II-2-2-2 Isolation des transistors par gravure sèche *76*

II-2-2-3 Isolation des transistors par gravure humide *76*

II-2-2-4 Influence du trempage dans l'acétone du film de α6T *79*

II-2-2-5 Conclusion *81*

II-2-3 Etudes des contacts source et drain *81*

II-2-3-1 Etude de la nature des contacts *81*

II-2-3-2 Influence de la structure des transistors *84*

II-2-3-4 Conclusion sur les contacts métal/polymère conducteurs *86*

II-2-4 Etude de la géométrie du transistor *88*

II-2-4-1 Etude de l'épaisseur de l'isolant *88*

II-2-4-2 Etude de la largeur de grille *90*

II-2-4-3 Etude de la longueur de grille *92*

II-3 CONCLUSION *93*

Bibliographie du chapitre II *94*

Chapitre III. Réalisation de quelques transistors spécifiques *97*

III-1 PRESENTATION DE DEUX ISOLANTS ORIGINAUX : LES ISOLANTS MONOMOLECULAIRES AUTO-ASSEMBLES ET LE PZT *98*

III-1-1 Isolants monomoléculaires auto-assemblés organiques : OTS, TETS *98*

III-1-1-1 Nature des couches monomoléculaires *98*

III-1-1-2 Réalisation du film *98*

III-1-1-3 Caractérisation électrique du film *100*

III-1-2 Isolant ferroélectrique : le PZT *100*

III-1-2-1 Nature du matériau *102*

III-1-2-2 Dépôt du PZT *102*

III-1-2-3 Caractérisations électriques des films de PZT *102*

III-2 AMELIORATION DE L'ISOLANT GRACE A UNE MONOCOUCHE AUTO-ASSEMBLE ORGANIQUE ISOLANTE D'OTS *104*

III-2-1 Réalisation technologique des transistors *104*

III-2-2 Résultats obtenus *106*

III-2-3 Discussion des résultats *106*

III-2-4 Comparaison des résultats avec ceux obtenus sur le pentacène *108*

III-3 REALISATION DE TRANSISTORS DE DIMENSIONS SUBMICRONIQUES *108*

III-3-1 Réalisation technologique *110*

III-3-2 Caractérisations électriques *114*

III-3-3 Résultats et discussion *114*

III-4 AMELIORATION DE L'ISOLANT GRACE A UNE COUCHE FERROELECTRIQUE : LE PZT *120*

III-4-1 Réalisation technologique du transistor *120*

III-4-2 Caractérisations électriques *121*

III-4-3 Discussion *121*

III-4-4 Mise en évidence d'un effet mémoire *125*

III-5 CONCLUSION *125*

Bibliographie du chapitre III *128*

Conclusion générale *131*

Introduction générale

L'utilisation des polymères conducteurs comme matériaux actifs dans les dispositifs électroniques suscite un vif intérêt depuis plusieurs années. Ceci s'explique par la grande variété de leurs structures, leur coût relativement faible, leurs propriétés mécaniques et semi-conductrices.

Ces polymères ont déjà permis la réalisation de nombreux dispositifs électroniques [1] comme des blindages électromagnétiques, des circuits conducteurs, des contacteurs, des condensateurs, des batteries, ... D'autres applications plus récentes portent sur l'optique non-linéaire [2], les capteurs [3], les fenêtres électrochromes [4] ou encore les composants organiques.

Les premières études sur les composants électroniques ont porté sur les contacts métal/ semi-conducteur pour réaliser des diodes. Elles ont permis des applications telles que des cellules photovoltaïques [5] ou encore des diodes électroluminescentes (DEL) [6,7]. Plus tard, des études sur les transistors à effet de champ organiques sont apparues.

Les premiers transistors ont été fabriqués avec des polymères conjugués à chaînes longues comme par exemple le polythiophène (PT) [8] ou le poly(thiénylène-vinylène) (PTV) [9]. Ceux-ci présentent l'inconvénient de posséder une structure désordonnée et mal définie (longueur des chaînes, longueur de conjugaison, ...). D'autres études ont ensuite concerné des polymères à chaînes courtes [10] (oligomères) plus faciles à maîtriser du point de vue technologique et facilitant la compréhension des phénomènes de transport électrique. Elles ont permis d'améliorer la mobilité des porteurs dans la couche active et par conséquent les performances des transistors de façon intéressante. Les publications sur le sujet restent limitées et par conséquent il est encore nécessaire de développer des études pour améliorer les performances des transistors : technologie de réalisation, compréhension des phénomènes de transport, influence des paramètres de la structure sur les propriétés électriques, ...

C'est dans ce contexte que se situe le travail présenté qui comprend trois parties.

Dans un premier chapitre, nous décrivons quelques généralités sur les polymères conducteurs et les transistors à effet de champ organiques. Tout d'abord, nous rappelons les principales familles de polymères conducteurs, leur structure de bande d'énergie, l'origine de leur conductivité ainsi que les différentes techniques de dopage de ces matériaux. Nous nous intéressons, ensuite, à l'état de l'art sur les transistors à effet de champs à base de polymères conducteurs tel qu'il se présentait au début de cette thèse. Pour cela, nous présentons sous forme de tableaux une étude bibliographique sur les différents types de transistors à effet de champ organiques réalisés en mentionnant pour chacun d'eux les caractéristiques principales. Enfin, nous illustrons les applications de ces composants à l'aide de deux exemples : la commande d'écrans plats à cristaux liquides et la réalisation de circuits logiques.

Au chapitre II, nous décrivons dans une première partie les propriétés du matériau retenu le sexithiophène (α6T) et les différentes techniques expérimentales utilisées ou mises au point pour caractériser les composants Dans une deuxième partie, nous présentons une étude systématique de l'influence de plusieurs paramètres du transistor sur les performances électriques : couche active, isolation des composants, contacts source et drain ou encore dimensions géométriques. Cette étude permet d'optimiser les paramètres conduisant à la réalisation de transistors performants.

Dans le troisième chapitre, nous présentons trois isolants originaux : deux monocouches auto-assemblées organiques et un film ferroélectrique. Nous montrons l'utilisation de ces matériaux pour réaliser trois transistors à effet de champ performants :

- le premier avec une monocouche auto-assemblée déposée sur l'oxyde de silicium ce qui améliore état de surface de l'isolant, zone prépondérante pour un effet de champ,
- le second ayant des dimensions submicroniques grâce à la couche isolante étant de très faible épaisseur constituée par une monocouche auto-assemblée,
- le troisième où l'isolant, film ferroélectrique, possède une permittivité élevée.

BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION

[1] Groupe de français d'études (Gfp).
"Propriétés électriques des polymères et applications", 9, (1993).

[2] H. THIENPONT, G. RIKKEN, E. W. MEIJER, W. TEN HOEVE, WYNBERG H.
Phys. Rev. Lett. , 65(17), 2141-2144, (1990).

[3] Y. OHMORI K. MURO, and Y. YOSHINO.
Synth. Met. , 55-57, 4111- 4116, (1993).

[4] K. KANETO, H. AGAWA, and Y. YOSHINO.
J. Appl. Phys. , 61, 1197, (1987).

[5] H. KOEZUKA, K. HYODO, A. G. MAC DIARMID.
J. Appl. Phys. , 58(3), 1279, (1985).

[6] J. H. BURROUGHES, D. D. C. BRADLEY, A. R. BROWN, R. N. MARKS, K. MACKAY, R. H. FRIEND, P. L. BURN, A. B. HOLMES.
Nature, 347, 539, (1990).

[7] G. GREM, G. LEDITZKY, B. ULLRICH, G. LEISING.
Adv. Mat. , 4, 36, (1992).

[8] A. TSUMURA, H. KOEZUKA, and T. ANDO.
Appl. Phys. Lett. , 49, 18, (1986).

[9] H. FUCHIGAMI, A. TSUMURA, and H. KOEZUKA.
Appl. Phys. Lett. , 63, 1372, (1993).

[10] G. HOROWITZ,
Solid State Comm. , 72, 381, (1989).

Chapitre I

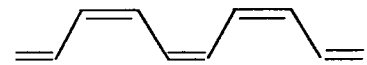
Généralités sur les polymères conducteurs et les transistors à effet de champ organiques

Dans ce chapitre, nous donnons, dans un premier temps, des généralités sur les polymères conducteurs : différentes familles, structure de bandes d'énergie, conductivité macroscopique, techniques de dopage.

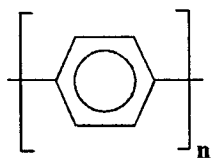
Dans un deuxième temps, nous établissons l'état de l'art sur les transistors à effet de champ organiques au commencement de la thèse (fin 1994). Nous rappelons le principe de fonctionnement ainsi que le modèle théorique utilisé pour expliquer les caractéristiques de ces transistors. Nous décrivons leurs géométries ainsi que les méthodes de réalisation de leur couche active. Nous passons en revue les différents transistors organiques en précisant les matériaux utilisés. Nous présentons des applications possibles pour ces transistors.

Enfin, nous montrons comment les études effectuées dans cette thèse sont complémentaires des travaux déjà publiés.

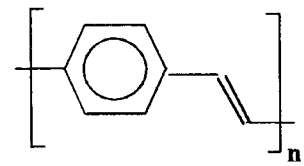
trans-polyacétylène (trans-PA)



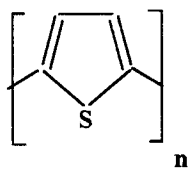
cis-polyacétylène (cis-PA)



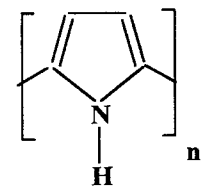
polyparaphénylène (PPP)



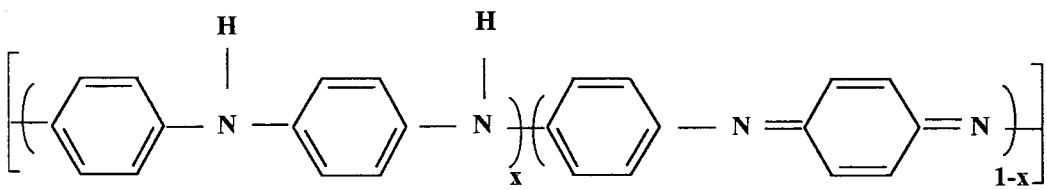
polyphénylènevinylène (PPV)



polythiophène (PT)



polypyrrole (PPy)



polyaniline (PANI)

Figure I-1 : Structure chimique des principaux polymères conducteurs

I-1 GENERALITES SUR LES POLYMERES CONDUCTEURS

I-1-1 Les différentes familles de polymères conducteurs

Parmi les polymères conducteurs, on peut distinguer les familles suivantes [1] :

- les polymères conducteurs composites ou chargés. Ils sont appelés conducteurs extrinsèques car leur conduction est assurée par des charges conductrices (carbone ou métal) incluses dans une matrice polymère,

- les polymères conducteurs ioniques,

- les polymères conducteurs intrinsèques (ou électroactifs) dont la conductivité est liée à leur structure chimique.

C'est à cette dernière catégorie que nous nous intéressons dans ce travail. Nous désignons les polymères conducteurs par l'abréviation PC.

Les PC sont des polymères conjugués dont la chaîne principale présente une alternance de simple et double liaisons carbone-carbone. Cette alternance est la caractéristique commune des polymères électroactifs qui leur confère des propriétés de conduction spécifique.

Les principales familles des PC sont rassemblées dans la figure I-1. Le plus simple et le plus connu de ces matériaux est le polyacétylène ou $(CH)_x$. Il est constitué de chaînes linéaires unidimensionnelles formées de groupes (CH). Le nombre de motifs élémentaires varie de 20 à 50. Il se présente sous deux formes : trans ou cis [2]. Les autres matériaux et leur dérivés présentent :

- des chaînes polyaromatiques : Polyparavinylène (PPV), Polyparaphenylène (PPP),
- des chaînes polyhétérocycliques : Polythiophène (PT), Polypyrrole (PPy).

Enfin, la polyaniline (PANI) contient en plus un pont hétéroatome.

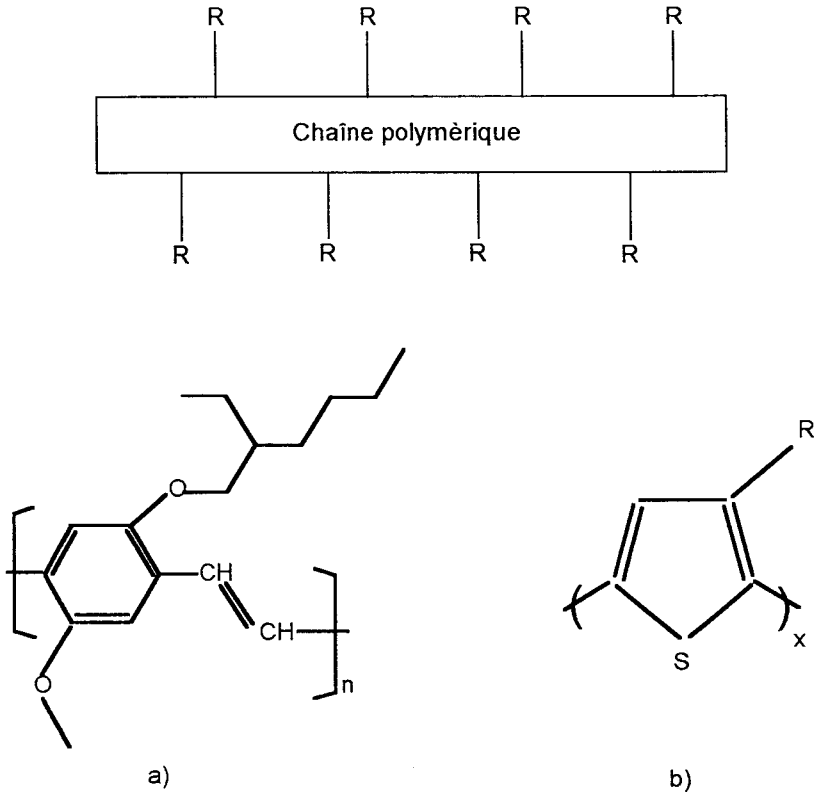


***Figure I-2** : Substitution de la chaîne de polymère par un groupement fonctionnel R. Cas du PPV (a) et du polythiophène (b)*

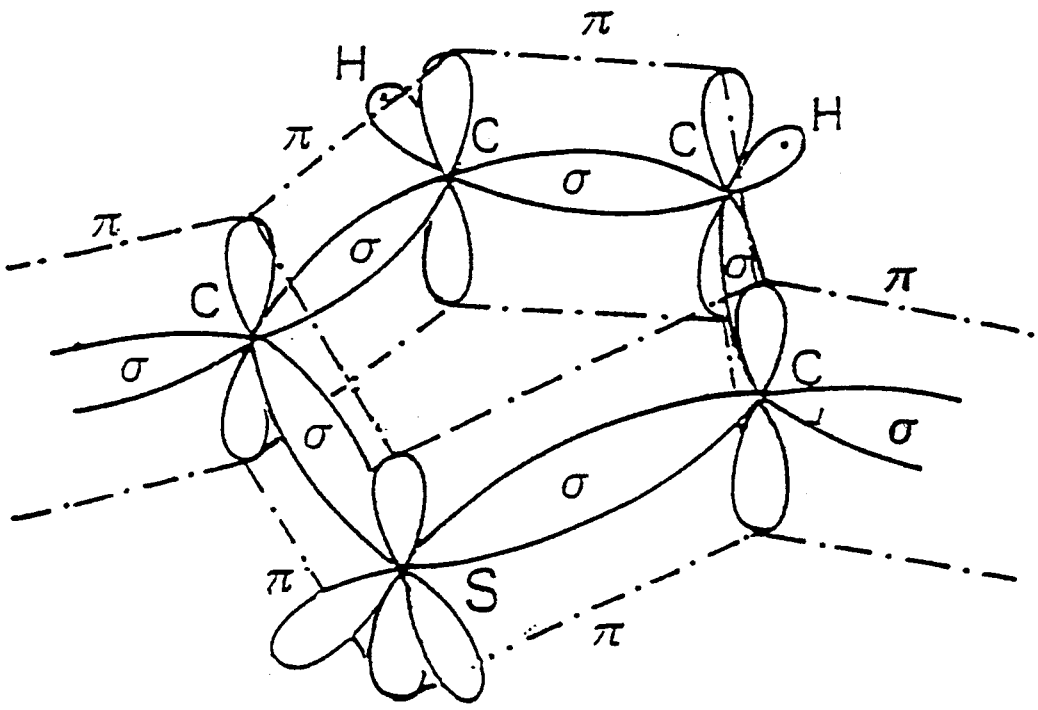


***Figure I-3** : Structure de la chaîne du polythiophène : représentation des orbitales π et σ après recouvrement des orbitales atomiques*

Les polymères conducteurs ont une chaîne rigide qui les empêche d'être solubles dans les solvants organiques classiques. Cette particularité nuit à leur utilisation dans de nombreuses applications.

Pour remédier à cette inconvénient, deux voies ont été proposées (fig I-2) :

- greffage de groupes fonctionnels (par exemple des chaînes alkyl) pour les rendre solubles dans un solvant organique,
- synthèse de copolymères dont l'un des deux motifs au moins est soluble dans les solvants organiques [3].

Ces transformations opérées sur les chaînes principales des PC entraînent des modifications des propriétés électriques et permettent d'envisager de nouvelles applications [4].

I-1-2 Origine de la conductivité dans les polymères conducteurs

I-1-2-1 Structure de bandes d'énergie dans les polymères conducteurs

Dans un polymère, la structure en chaîne conduit à la formation de bandes d'énergie, analogues à celles rencontrées dans les cristaux.

A titre d'exemple, nous montrons sur la figure I-3 la structure de la chaîne du polythiophène. On y distingue:

- les liaisons σ résultant du recouvrement des orbitales sp^2 des deux atomes "carbone" voisins ; elles sont responsables de la cohésion du squelette polymére,
- un système d'orbitales π délocalisées dues au recouvrement le long des chaînes des orbitales p_z des atomes de carbone.

En terme de bandes d'énergie (fig I-4) , on voit que les énergies de transition σ et σ^* sont importantes (10 eV) alors que les énergies de transition π et π^* sont de l'ordre de 2 eV ; ces dernières sont responsables des propriétés semi-conductrices du PC.

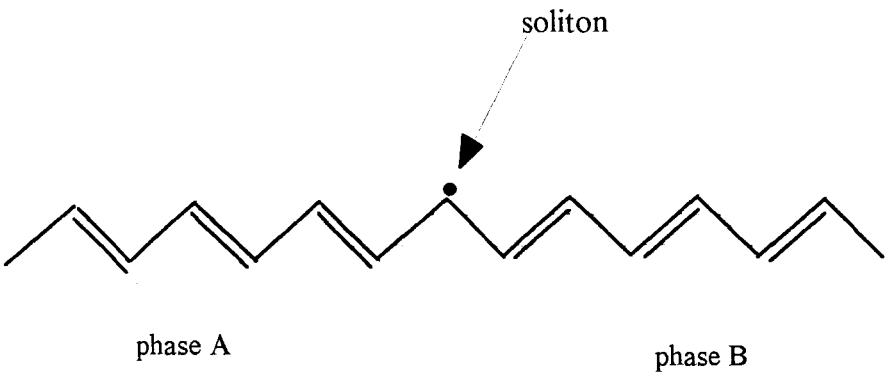


***Figure I-5** : Représentation schématique d'un soliton*

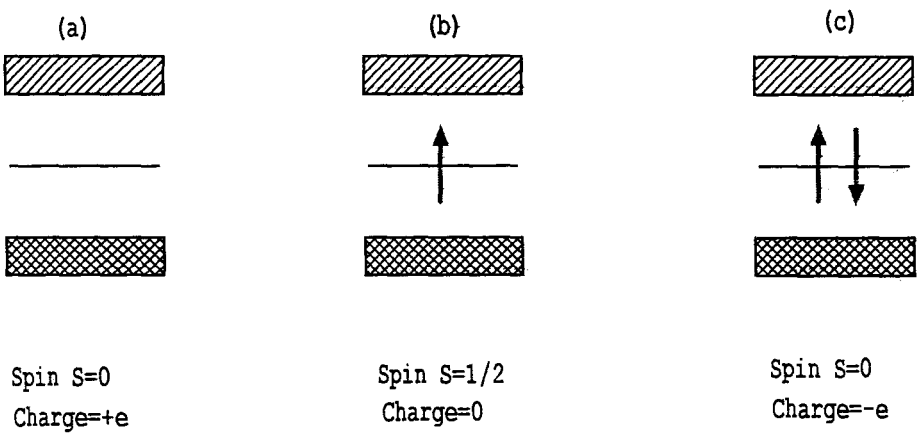


***Figure I-6** : Différentes structures du soliton: positif (a),neutre (b), et négatif (c)*

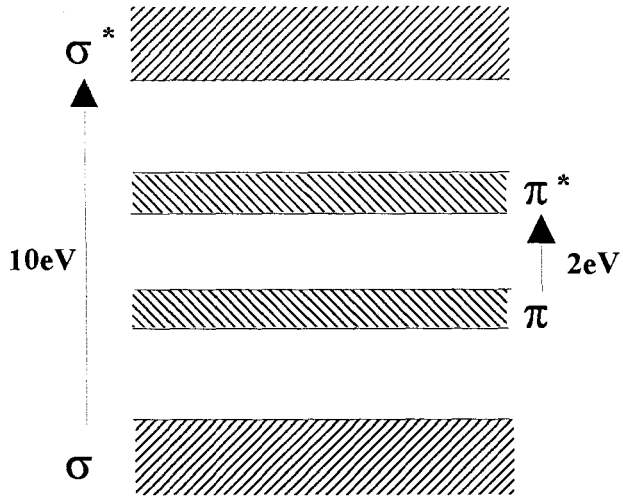


Figure I-4 *: Diagramme énergétique des transitions $\sigma - \sigma^*$ et $\pi - \pi^*$ dans le cas d'une chaîne de polymère conjugué.*

I-1-2-2 Conductivité au niveau de la chaîne dans les PC

La conductivité dans les polymères conducteurs résulte d'un transfert de charge entre la chaîne polymèrique et les impuretés dopantes. Après ionisation des impuretés, les chaînes sont électriquement chargées. Au voisinage de la charge introduite, il y déformation locale de la chaîne car le couplage électron-phonon dans les polymères conducteurs est très important contrairement aux semi-conducteurs cristallins. Cette déformation locale de la chaîne fait apparaître des états d'énergie discrets dans la bande interdite et l'électron (ou le trou) peut occuper un de ces états s'il est vide. La conduction résulte de sauts entre états localisés comme dans le cas des semi-conducteurs amorphes et non d'une propagation cohérente des électrons comme dans un réseau cristallin.

Les défauts qui assurent cette conduction peuvent être des solitons, des polarons ou des bipolarons.

Les solitons

La notion de soliton a été introduite par Su, Schrieffer et Heeger [5,6] pour expliquer les défauts du polyacetylène $(CH)_x$. Ce défaut, appelé soliton, est la frontière entre deux chaînes de $(CH)_x$ (figure I-5) qui différent par leur phase d'alternance de simples et de doubles liaisons mais sont équivalentes du point de vue énergétique. Le soliton neutre est entièrement mobile sur toute la chaîne et possède un spin de ½ (figure I-6). Le soliton peut être chargé positivement ou négativement et ne possède plus de spin (figure I-6).

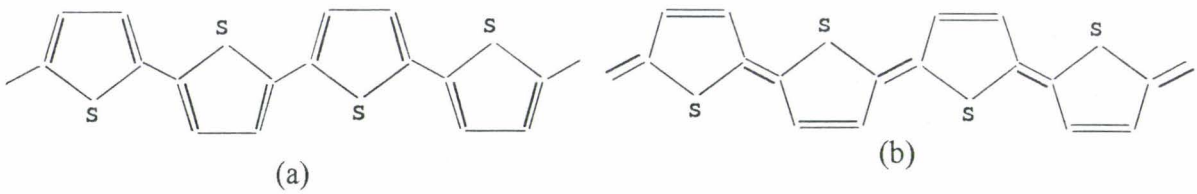


Figure I-7 *: Formes aromatique (a) et quinonique (b) du polythiophène*

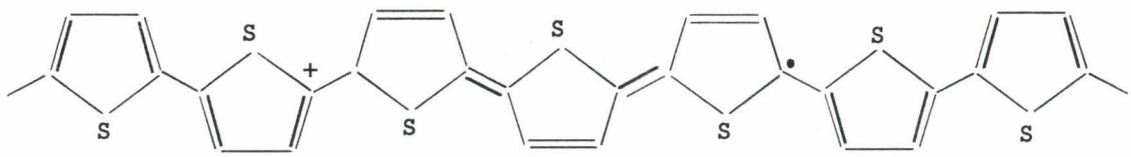


Figure I-8 *: Représentation schématique d'un polaron*

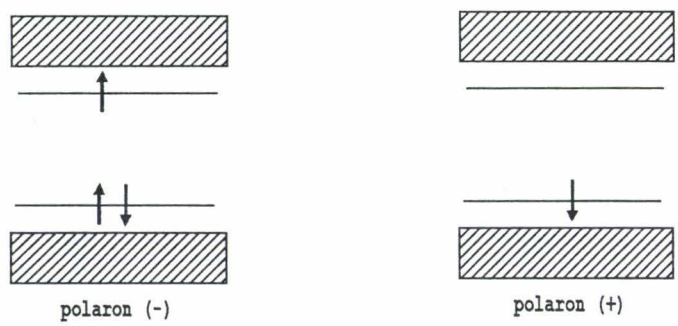


Figure I-9 *: Structure énergétique des polarons*

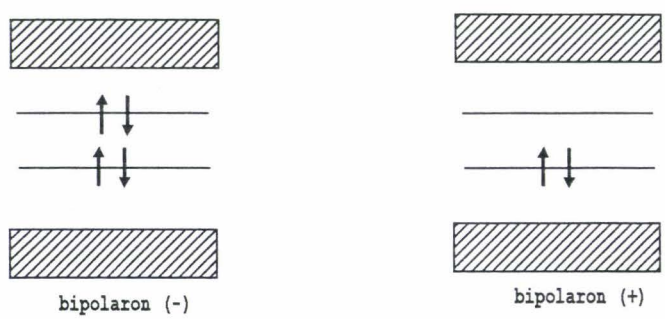


Figure I-10 *: Structure énergétique des bipolarons*

Polarons, bipolarons

A l'exception du polyacetylène, les autres polymères conducteurs sont des systèmes non dégénérés. Dans le cas du polythiophène par exemple, la forme aromatique est plus stable que la forme quinonique (figure I-7). Le système a un état fondamental non dégénéré et ne peut donc être le siège de l'existence d'un soliton. La figure I-8 montre le mécanisme de dopage du polythiophène. Ce dopage entraîne la déformation de la chaîne : il apparaît deux défauts liés à l'inversion des simples et doubles liaisons Ceci est énergiquement plus favorable que l'allongement ou le rétrécissement des liaisons. Ces défauts structuraux (soliton et anti-soliton) associés par paire forment des " polarons " de spin ½ (figures I-8 et I-9). Les états énergétiques correspondants se trouvent dans la bande interdite à quelques dixièmes d'eV de la bande de conduction et de valence.

Lorsque le taux de dopage augmente, les charges injectées peuvent se placer sur les défauts déjà créés et forment ainsi des bipolarons (association par paire de polarons de même charge). La charge des bipolarons peut être positive ou négative mais les bipolarons ne possèdent pas de spin. Les différentes configurations des bipolarons sont données figure I-10.

Des mesures par RPE permettent de déterminer les nombres de polarons et de bipolarons. Sur des échantillons de polyaniline, de polydithiophène et de polypyrrole, on constate que la densité de spins sature puis décroît lorsque le taux de dopage augmente mettant ainsi en évidence la création de bipolarons (figure I-11) [7].

Remarque

L'apparition de défauts chargés (solitons, polarons et bipolarons) peut être obtenue sur un polymère non dopé par injection de charges à l'aide d'une électrode métallique.

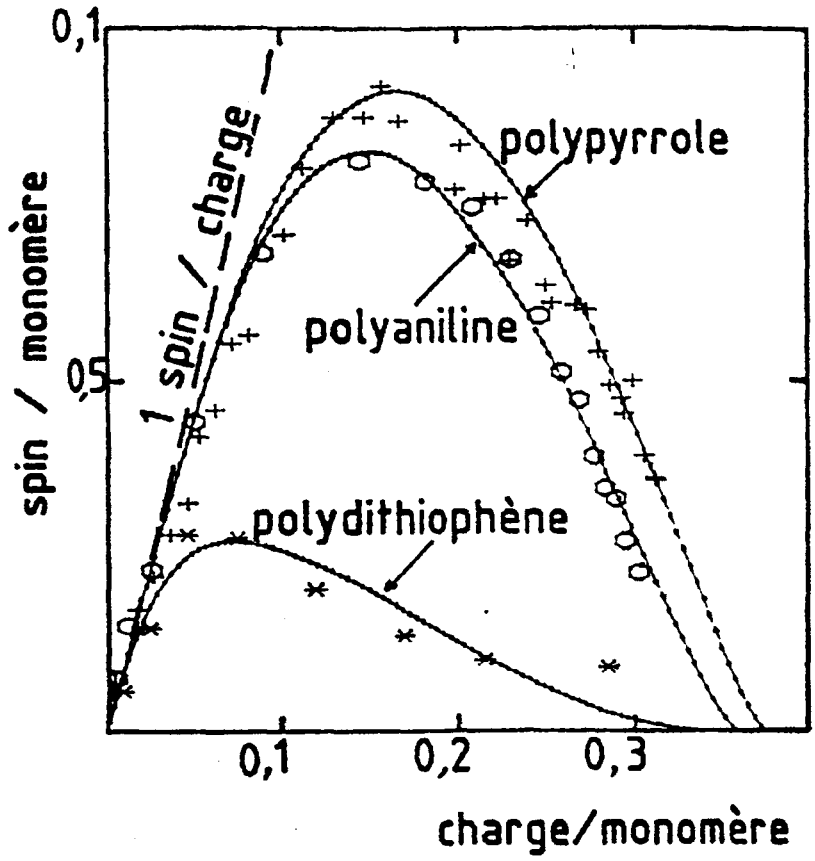


Figure I-11 *: Evolution de la densité de spin en fonction de la charge injectée dans le polypyrrole, la polyaniline et le polydithiophène*

I-1-2-3 Comportement macroscopique

Dans les semi-conducteurs cristallins, les raisonnements au niveau microscopique restent valables au niveau macroscopique à cause de l'ordre à grande distance lié à la périodicité de la structure. Pour les polymères conducteurs, le désordre est un élément fondamental de leur morphologie. La conductivité électrique est le résultat de la contribution de deux composantes : la conductivité le long de la chaîne polymérique (conductivité intra-chaîne) et la conductivité entre les chaînes (conductivité inter-chaîne).

A l'échelle macroscopique, des études réalisées sur des films de polymères orientés par étirement [8] ont montré la part de chacune de ces contributions. La conductivité parallèle (dans le sens de l'étirement) est supérieure de plusieurs ordres de grandeur à la conductivité perpendiculaire (figure I-12).

Le comportement électrique des polymères conducteurs se situe entre celui des semi-conducteurs cristallins et celui des métaux :

- le nombre de porteurs de charge est indépendant de la température, comme dans le cas d'un métal,
- la conductivité diminue avec la température à l'opposé de celle des métaux mais cette diminution est moins rapide que pour un semi-conducteur.

En régime statique, deux mécanismes de transport, fréquemment cités dans la littérature, permettent d'expliquer les évolutions de la conductivité (ou de la mobilité) dans les polymères conducteurs : un mécanisme de conduction par activation thermique et un mécanisme par saut à distance variable entre états localisés.

Dans le cas du transport par porteurs thermiquement activés, la conductivité s'écrit :

$$\sigma \propto \exp\left(-\frac{W}{kT}\right)$$

où W est l'énergie d'activation correspondant à la différence d'énergie entre la bande de conduction et les états localisés dans la bande interdite.

Dans le cas du transport par saut à distance variable ou V.R.H (Variable Range Hopping) [9], les porteurs "sautent" vers des sites énergétiquement favorables même s'ils sont à des distances plus éloignées que ne l'est le plus proche voisin. Cette situation est représentée sur la figure I-13.

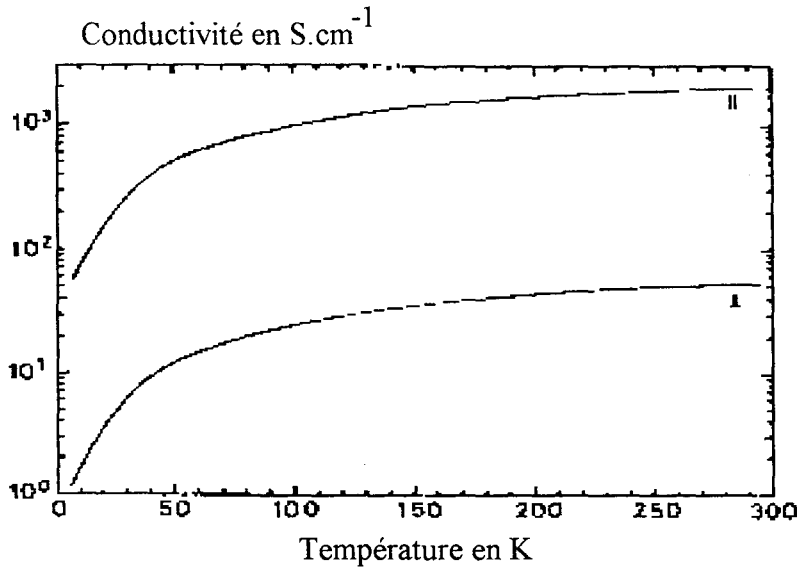


Figure I-12: Evolution des conductivités parallèle et perpendiculaire en fonction de la température dans un film de polyacétylène

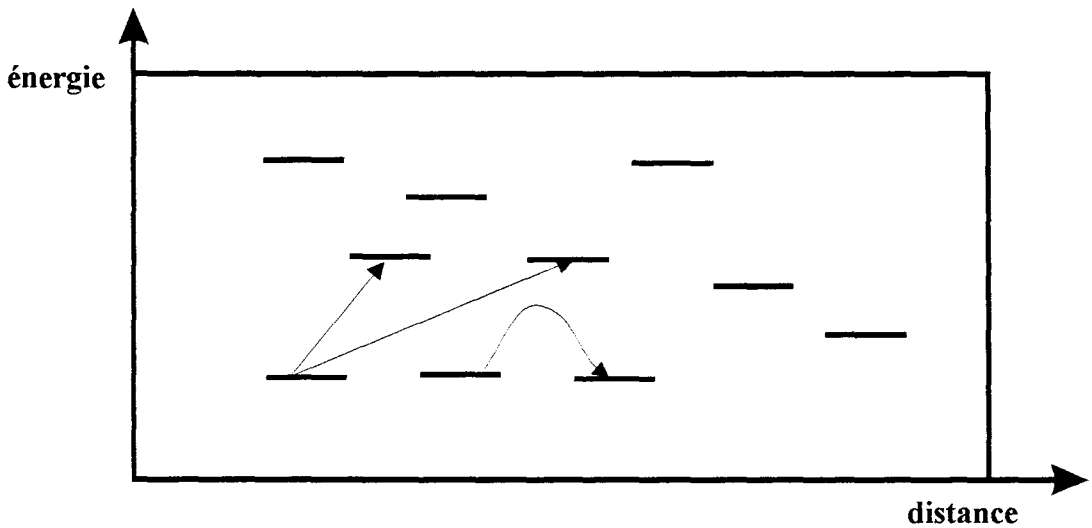


Figure I-13 : Représentation schématique du mécanisme de sauts à distances variables des porteurs de charge

La conductivité s'écrit :

$$\sigma \approx e^2 R^2 N(\varepsilon_f) \nu_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right]$$

avec $R = \left(\frac{9}{8\pi\alpha N(\varepsilon_f)kT}\right)^{1/4}$ la distance de saut la plus probable entre les sites,

$T_o = \frac{24\alpha^3}{\pi N(\varepsilon_f)k}$,

$N(\varepsilon_f)$ = densité d'états au voisinage du niveau de Fermi ,

ν_0 = fréquence caractéristique du phonon ,

α = longueur de localisation,

k= constante de Boltzman.

La densité d'états au niveau de Fermi $N(\varepsilon_f)$ augmente avec le dopage rendant le saut d'un état localisé à un autre plus facile.

<u>Remarque</u> : D'autres modèles permettent de décrire le comportement des conductivités statiques dans ces milieux et conduisent à des lois en $\sigma \propto \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\alpha}\right]$ avec α compris entre 1/4 et 1/3 suivant l'approche théorique utilisée.

Par exemple quand α=1/3, on est en présence du modèle tenant compte de la longueur de chaîne du polymère [10].

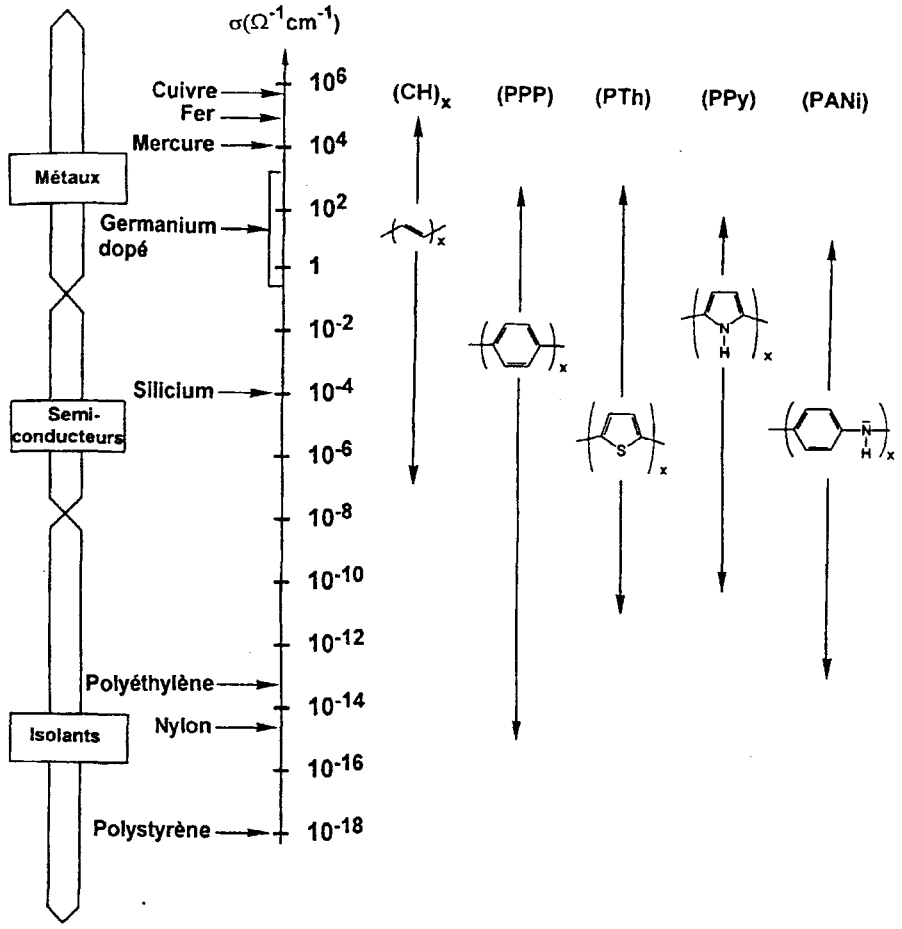


Figure I-14 *: Plage de variation de la conductivité des principales familles des polymères conducteurs* : Polyacétylène$(CH)_X$, Polyparphénylène(PPP), Polythipohène(PTh), Polypyrrole(PPy), Polyaniline(PANI)

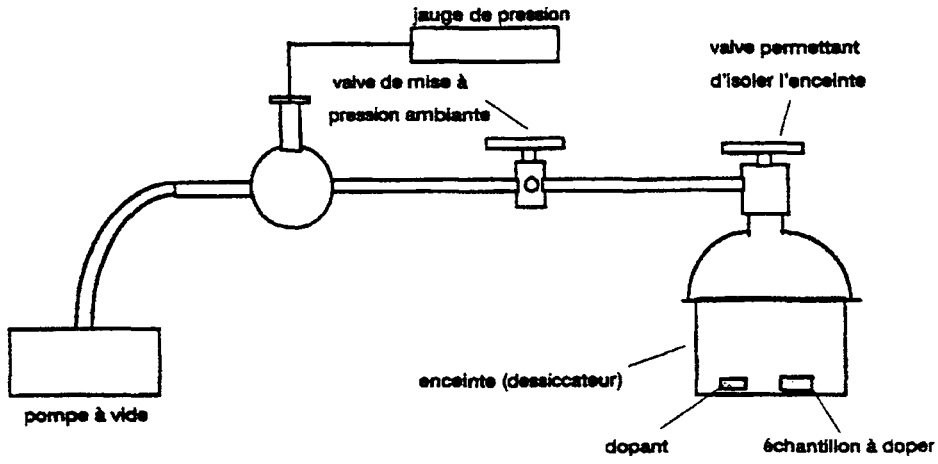


Figure I-15 *: Dispositif de dopage chimique en phase vapeur des polymères conducteurs*

I-1-3 Techniques de dopage des polymères conducteurs

Le dopage consiste à introduire au voisinage des chaînes des impuretés (accepteurs ou donneurs d'électrons) afin d'obtenir un polymère dopé P (oxydation) ou dopé N (réduction).
Ce dopage diffère de celui des semi-conducteurs classiques pour les raisons suivantes :
- les impuretés ne sont pas insérées dans la chaîne. Le dopage est donc réversible, notamment par voie électrochimique ; par contre, il n'est pas stable dans le temps,
- les taux de dopage atteints dans les polymères conducteurs sont nettement plus importants que ceux atteints dans les semi-conducteurs cristallins [11] (jusqu'à une impureté dopante pour trois unités monomères). Il s'ensuit une augmentation importante de la conductivité. Sur la figure I-14, nous présentons les larges gammes de conductivité qu'il est possible d'obtenir avec ces matériaux.

Les techniques de dopage utilisées pour les polymères conducteurs sont de trois types : dopage chimique, électrochimique et par implantation ionique.

I-1-3-1 Dopage chimique

Le dopage chimique consiste à placer le polymère au contact de l'agent dopant qui se présente sous forme gazeuse. Cette technique est utilisée au laboratoire [12] avec le dispositif présenté figure I-15 (iode I_2, pentafluorure d'arsenic AsF_5,...). Les PC se prêtent bien à ce dopage car ils possèdent une grande surface spécifique et un grand désordre. Cette technique, qui nécessite peu de matériel, ne permet pas un bon contrôle du taux de dopage. En général, pour obtenir un dopage homogène on dope le matériau à saturation.

Un dopage en phase liquide est également possible. Il consiste à mélanger dans un solvant organique le polymère conducteur et l'agent dopant. Le contrôle des différentes concentrations et des proportions du mélange permet la modulation du dopage [13].

I-1-3-2 Dopage électrochimique [14]

Cette technique consiste à placer le polymère conducteur sur une des deux électrodes d'une cellule électrochimique, l'autre électrode étant constituée d'un métal adéquat (Li, Pt,...). L'ensemble est plongé dans une solution contenant les ions dopants. Le dopage s'effectue en faisant passer un

courant dans cette solution. Cette technique permet d'obtenir le taux de dopage souhaité grâce au contrôle de la tension appliquée aux électrodes. De plus, ce dopage est réversible. Il est également possible d'effectuer simultanément la synthèse du polymère et son dopage en ajoutant du monomère en solution

I-1-3-3 Dopage par implantation ionique

Cette technique consiste à bombarder les films de polymères par des ions alcalins (Cs^+, Na^+,...) ayant une énergie incidente faible (1 à 30 keV) afin d'y générer des défauts [15]. Ces défauts, consistant en des ruptures de liaisons chimiques, vont donner naissance à la formation de radicaux libres, de doubles liaisons et de porteurs de charge. Cette technique permet un dopage stable et contrôlable mais la conductivité maximale atteinte reste inférieure à celle des autres techniques ce qui s'explique par un dopage limité en surface. Enfin, tout recuit est à proscrire à cause des faibles températures de fusion des matériaux organiques contrairement aux semi-conducteurs cristallins.

I-2 ETAT DE L'ART DES TRANSISTORS ORGANIQUES A BASE DE POLYMERE CONDUCTEUR JUSQU'EN 1994

Depuis le début des polymères conducteurs, les composants électroniques organiques ont fait l'objet de nombreuses études. Parmi ces composants, on trouve essentiellement des diodes et des transistors.

Les diodes sont de type :

- Schottky [16],
- P-N [17],
- photodiodes [18],
- cellules solaires [19],
- DEL ou diodes électroluminescentes [20,21].

Pour les transistors, on en trouve de type :

- MISFET[22],
- à contact de grille Schottky [23],

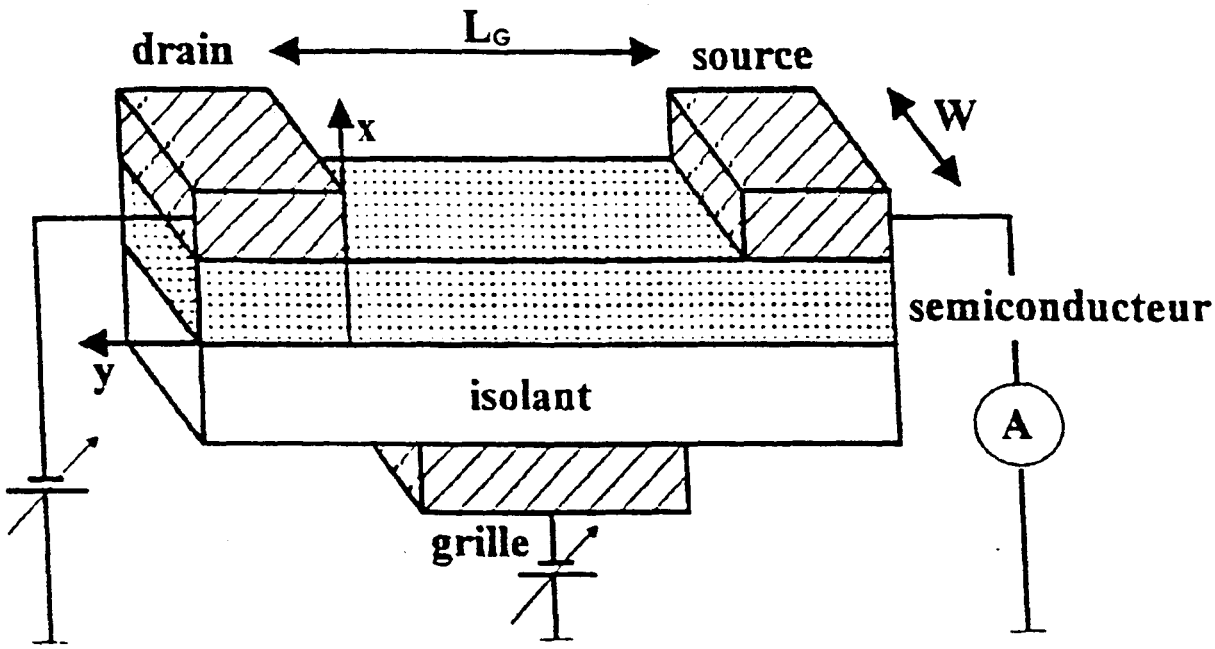


Figure I-16 : Schéma d'un transistor MISFET à polymère conducteur.

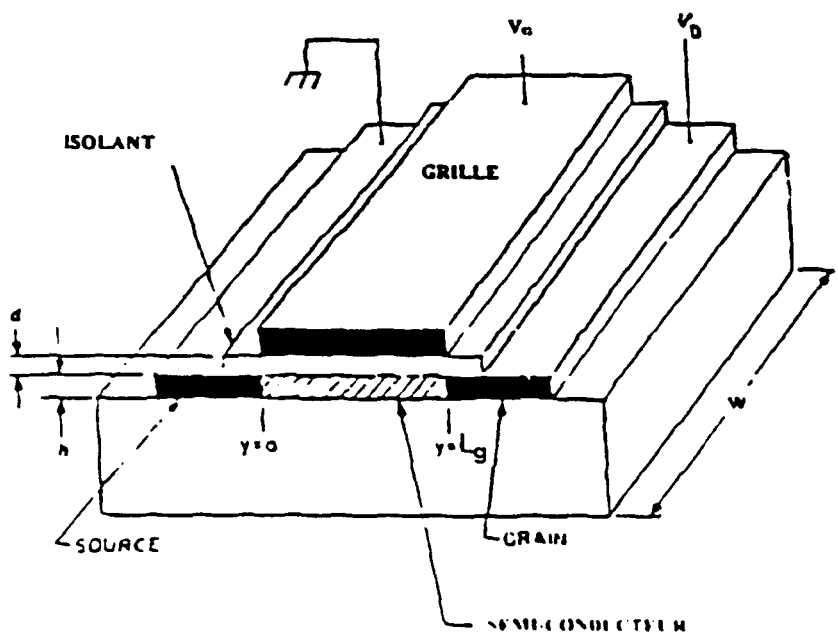


Figure I-17 : Structure simplifiée d'un TFT.

- électrochimique [24].

Notre travail porte sur le transistor de type MISFET (Metal - Insulate - Semi-conductor - Field - Effect - Transistor).

I-2-1 Rappel du principe du transistor MISFET (modèle de Sze)

I-2-1-1 Fonctionnement

La structure du transistor MISFET ou encore TFT (Thin Film Transistor) est composée d'un contact de grille, recouvert d'une couche isolante, puis d'une couche semi-conductrice et enfin des contacts ohmiques source et drain (figure I-16).

Le fonctionnement de ce transistor consiste à attirer (fonctionnement en accumulation) ou à repousser (fonctionnement en appauvrissement) les porteurs majoritaires (trous ou électrons) à l'interface semi-conducteur isolant grâce à la tension de commande de grille pour modifier le canal conducteur.

Le modèle utilisé de façon systématique actuellement est le modèle de Sze [25]. Il permet de prévoir l'évolution des caractéristiques électriques en fonction de la géométrie et des propriétés des matériaux. Ce modèle est établi pour la structure de la figure I-17 avec les conditions suivantes :

- contacts source et drain ohmiques,
- mobilité constante des porteurs dans le canal,
- prise en compte de la densité initiale de charges n_o,
- interface semi-conducteur/isolant sans pièges.

La charge volumique induite à l'abscisse y du canal est donnée par l'expression :

$$q\Delta n(y) = \frac{Ci}{h}\left(Vg - V(y)\right)$$

où Ci : capacité de l'isolant par unité de surface,

h : épaisseur du film semi-conducteur,

Vg : tension de grille,

V(y) : la tension à l'abscisse y du canal comptée à partir de la source,

Δn(y) : variation de la charge volumique induite à l'abscisse y du canal.

Le courant de drain Id peut s'exprimer en fonction de la conductivité (σ_o) à tension de grille nulle, de la variation de conductivité $\Delta\sigma(y)$ et du champ électrique E(y) à l'abscisse y :

$$Id = hW(\sigma_o + \Delta\sigma(y))E(y) \quad [25bis]$$

où W représente la largeur du canal.

En introduisant la mobilité des porteurs μ, n_o la densité de charges à tension de grille nulle, nous obtenons :

$$Id = W\mu hq(n_o + \Delta n(y))E(y) \; Id = W\mu qh(n_0 + \Delta n(y))E(y)$$

$$Id = W\mu Ci\left(\frac{qhn_0}{Ci} + Vg - V(y)\right)\frac{dV(y)}{dy}$$

et par conséquent en intégrant sur toute la longueur du canal (Lg) :

$$Id\int_0^{Lg} dy = W\mu Ci\int_0^{Vd}\left(\frac{qhn_o}{Ci} + Vg - V(y)\right)dV(y)$$

$$\boxed{Id = \frac{W\mu Ci}{L_G}\left((Vg - Vt)Vd - \frac{Vd^2}{2}\right)} \quad (1)$$

où $Vt = \frac{-qn_o h}{C_i}$ est la tension de seuil.

La tension de seuil dépend donc de la densité de charges n_o, de l'épaisseur du semi-conducteur h et de la capacité de l'isolant Ci. Ces relations correspondent au régime linéaire et s'appliquent quand Vd $\leq$ Vg-Vt.

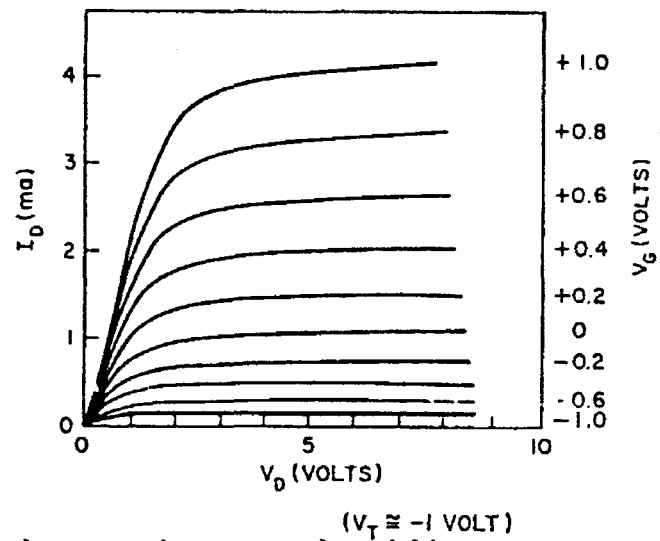
Lorsque Vd $\geq$ Vg-Vt, il apparaît un pincement du canal côté drain et Id devient indépendant de Vd. Il est donné par l'expression :

$$\boxed{Id_{sat} = \frac{W\mu Ci}{2L_G}(Vg - Vt)^2} \quad (2)$$

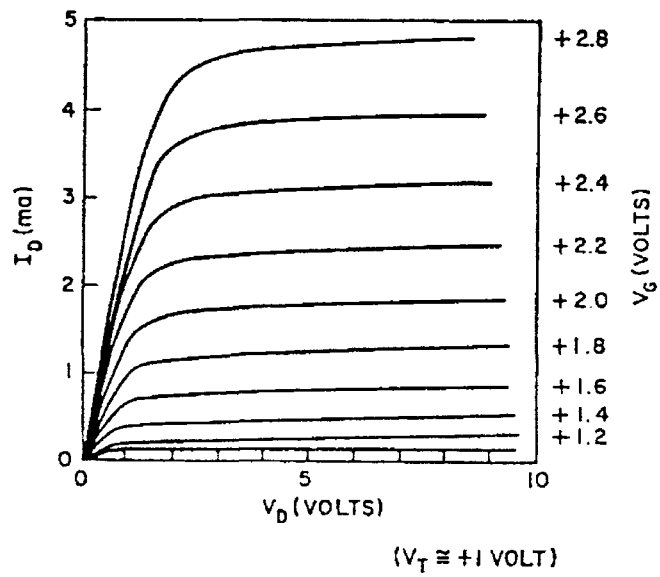
Cette relation est classique et donne la valeur de la transconductance g_m en régime de saturation :

$$g_m = \frac{\partial Id}{\partial Vg} = \frac{W\mu Ci}{L_G}(Vg - Vt) = \sqrt{\frac{2W\mu Ci}{L_G}}$$

Les caractéristiques du FET-TFT Id-Vd sont données figure I-18. Le transistor fonctionne en régime d'enrichissement ou d'appauvrissement.



a) type à appauvrissement et à enrichissement



b) type à enrichissement

***Figure I-18** : Caractéristiques Id-Vd d'un FET-TFT dans le cas d'un semi-conducteur de type N*

I-2-1-2 Détermination des paramètres des transistors MISFET sans courant ohmique

Les caractéristiques électriques Id-Vd et Id-Vg permettent de déterminer les paramètres classiques des transistors TFT : la tension de seuil (Vt), la mobilité (en régime de saturation ou en régime linéaire), le rapport Ion/Ioff, la pente sous le seuil et la conductivité.

Les paramètres se calculent différemment selon les deux régimes:

1) En régime linéaire

Pour Vd<<Vg-Vt, l'équation (1) donnant le courant Id s'écrit :

$$Id \# \frac{\mu_{lin} WCi}{L_G}(Vg - Vt)Vd$$

La caractéristique Id -Vg est une droite dont la pente (gm) est proportionnelle à μ et qui coupe l'axe des tensions en Vg=Vt+Vd/2#Vt, d'où la détermination de la tension de seuil.

Nous en déduisons la mobilité μ_{lin} :

$$gm = \left(\frac{\partial Id}{\partial Vg}\right)_{Vd=const} = \frac{WC_i}{L_G}\mu_{lin}V_d$$

$$\Rightarrow \quad \mu_{lin} = \frac{gm}{\frac{WC_i}{L_G}}\frac{1}{Vd}$$

En traçant la caractéristique log(Id)-Vg, on peut déterminer la pente sous le seuil (S) qui est la variation de potentiel de grille nécessaire pour réduire le courant de drain d'une décade. Son expression est la suivante :

$$S = \ln 10 \frac{\delta Vd}{\delta(\ln Id)} \approx \frac{kT}{q}\ln 10.(1 + \frac{Cs}{Ci}) \quad (3)$$

avec Cs la capacité de déplétion du semi-conducteur par unité de surface.

2) En régime de saturation

Pour Vd>Vg-Vt, le courant Id est donné par l'équation (2). Le tracé $\sqrt{Id} - Vg$ donne une

droite dont la pente permet de déduire la mobilité et qui coupe l'axe des tensions à Vg=Vt:

$$\boxed{\mu_{sat} = \frac{\left(\frac{\delta\sqrt{Id}}{\delta Vg}\right)^2_{Vd=const}}{\left(\frac{WCi}{2L_G}\right)}}$$

I-2-1-3 Influence du courant ohmique

Dans le cas du TFT, le courant de canal n'est pas isolé du volume du semi-conducteur (comme dans le cas du MOS). On trouve donc un courant ohmique I_Ω en parallèle avec celui de conduction Id dans le canal.

Le courant total s'exprime par :

$Id_{total} = Id + I_\Omega$

Id est donné par l'équation (2) et I_Ω est donné par :

$I_\Omega = \left(\frac{\sigma Wh}{L_G}\right)Vd$ (en régime de saturation)

Le courant total à Id_{sat} devient

$$\boxed{Id_{sat} = \left(\frac{W\mu Ci}{2L_G}\right)(Vg - Vt)^2 + \frac{\sigma Wh}{L_G}Vd}$$

Pour cette raison, la mobilité du transistor est calculée en retranchant du courant total mesuré le courant ohmique.

Le rapport Ion/Ioff est calculé en régime de saturation. Il est donné par [33] :

$$\frac{Id_{sat}}{I_\Omega} = \frac{I_{on}}{I_{off}} = 1 + \left(\frac{\mu}{\sigma}\right)\left(\frac{CiVg}{2h}\right) \text{ (Vg>>Vt, Vd\#Vg)} \qquad (4)$$

L 'équation (4) montre que pour obtenir d'importants rapports Ion/Ioff, il faut :

- optimiser le rapport μ/σ qui est lié aux propriétés du matériau,
- augmenter le rapport Ci/h en diminuant l'épaisseur de la couche active et en choisissant un isolant de permittivité élevée et de faible épaisseur.

Dans le cas des films faiblement dopés et en tenant compte de la zone de désertion, A.R. Brown et al [26] aboutissent à une autre expression du rapport Ion/Ioff :

$\frac{Id_{sat}}{I_\Omega} = \left(\frac{\mu}{\sigma}\right)\frac{Ci^2}{qN_A h^2}Vd^2$ où N_A est la densité de charges du semi-conducteur.

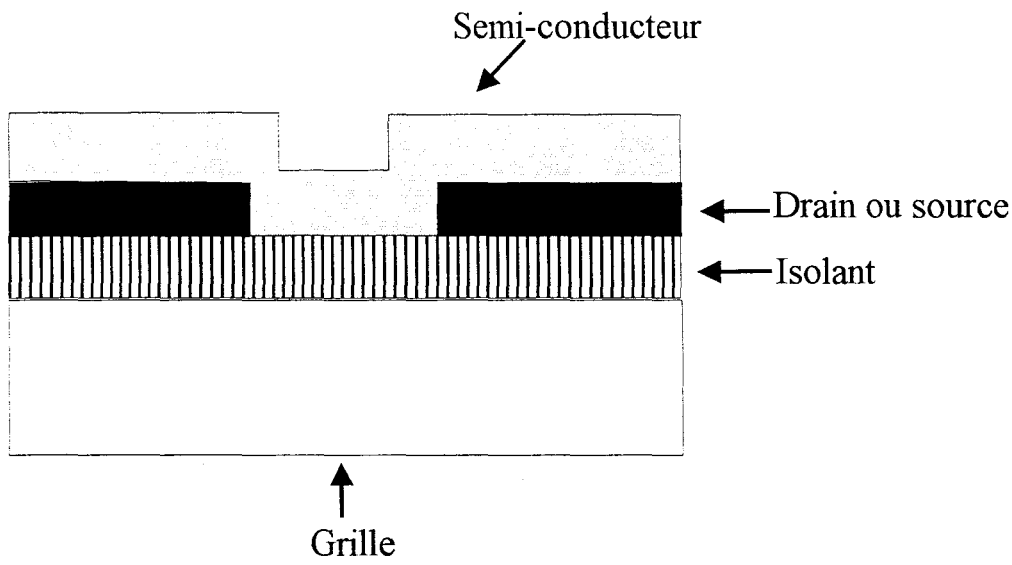


Figure I-19a : Structure coplanaire inversée

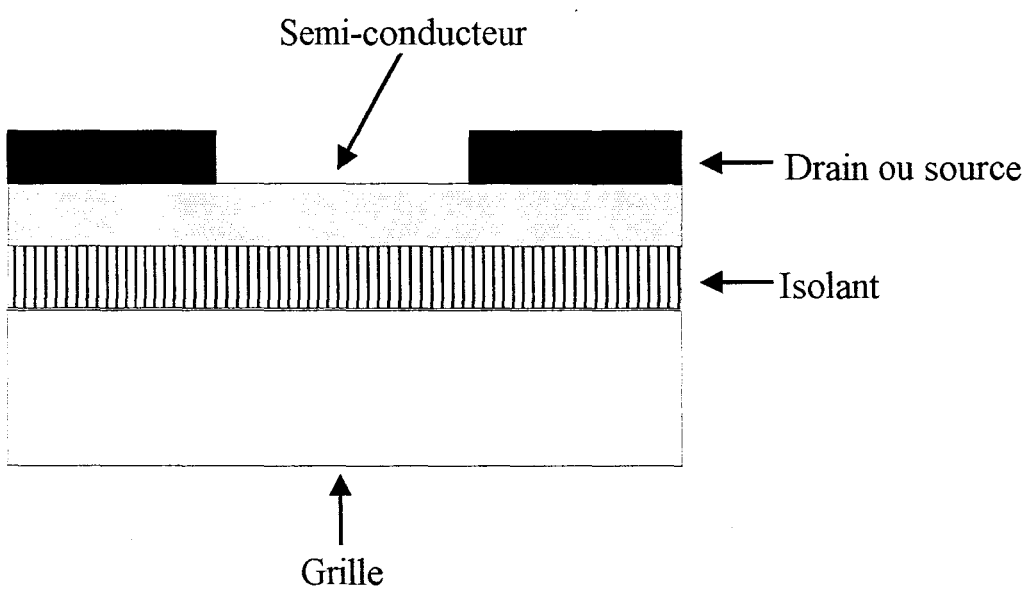


Figure I-19b : Structure empilée inversée

I-2-2 Géométrie des transistors à effet de champ organiques

Nous présentons dans ce paragraphe les différents types de transistors décrits dans la littérature. On trouve principalement des transistors de type TFT-MISFET avec un isolant minéral ou organique et des transistors à grille Schottky.

I-2-2-1 Les transistors à grille isolée minérale

Les transistors à effet de champ à base de matériaux organiques sont pour la majorité des cas à grille isolée avec de l'oxyde de silicium comme isolant. Ils sont réalisés à partir d'un substrat de silicium très dopé qui constitue la grille. L'isolant de grille est ensuite obtenu par oxydation thermique du silicium.

Deux structures sont possibles : la structure coplanaire inversée et la structure empilée inversée.

La figure I-19a montre la structure coplanaire inversée permettant d'avoir les contacts source et drain et le canal conducteur dans un même plan. Les transistors de ce type ont les avantages suivants :

- obtention de longueur de grille micronique car les contacts source et drain peuvent être réalisés par photolithographie optique,

- aucun traitement subi pour le matériau organique déposé en fin de process.

Ce type de structure peut néanmoins engendrer de mauvais contacts entre le film organique et les contacts source et drain.

La figure I-19b montre la structure empilée inversée. Cette structure est réalisée en déposant d'abord le film organique sur l'isolant puis les contacts source et drain à travers un masque métallique.

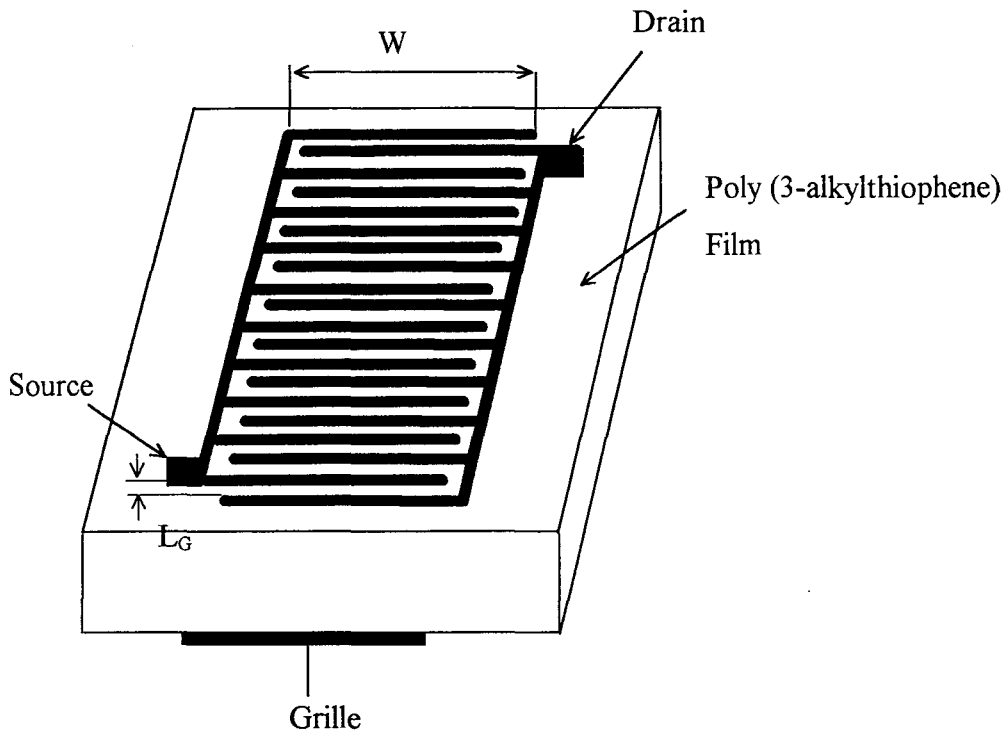


Figure I-20 : *Structure d'un transistor à grille Schottky*

Elle favorise de bons contacts source et drain sur le polymère conducteur grâce à une légère diffusion de l'or dans le film organique. Néanmoins cette structure présente des inconvénients :
- les longueurs de grille ne peuvent pas être inférieures à l'épaisseur du masque mécanique à cause des effets d'ombre. On est ainsi limité à quelques dizaines de microns (typiquement 50μm).
- l'ordre existant dans le matériau organique après son dépôt peut être perturbé lors du dépôt des contacts.

I-2-2-2 Les transistors à grille isolée organique

Quelques transistors ont été également fabriqués avec un isolant de grille organique. Les performances sont généralement supérieures à celles obtenues avec les isolants minéraux. Cette technologie est malheureusement plus difficile à maîtriser. C'est pourquoi, on ne rencontre que la structure empilée inversée. En revanche, elle est la seule jusqu'à présent qui permette de travailler sur un substrat flexible et d'obtenir un transistor « tout plastique » [27].

I-2-2-3 Les transistors à grille Schottky

Les transistors à effet de champ à grille isolée ne constituent pas les seuls transistors à effet de champ à base de matériaux organiques dans la littérature. On trouve aussi des tentatives de réalisation de transistors à contact de grille Schottky (figure I-20). Ces travaux restent très marginaux car ils cumulent les difficultés pour réaliser les contacts Schottky et les contacts ohmiques [28]. Les autres difficultés sont d'ordre technologique comme l'alignement de la grille entre la source et le drain.

I-2-3 Méthode de réalisation des couches actives

I-2-3-1 Méthode de dépôt à la tournette

Cette méthode est très utilisée dans le cas des semi-conducteurs organiques où il est possible de greffer une chaîne latérale alkyl lors de la synthèse. Dans ce cas, les polymères solubles dans un solvant se déposent à la tournette comme une résine de lithographie classique. Il est préférable de réaliser le dépôt en enceinte à vapeur saturée de solvant (figure I-21) pour réaliser des films homogènes.

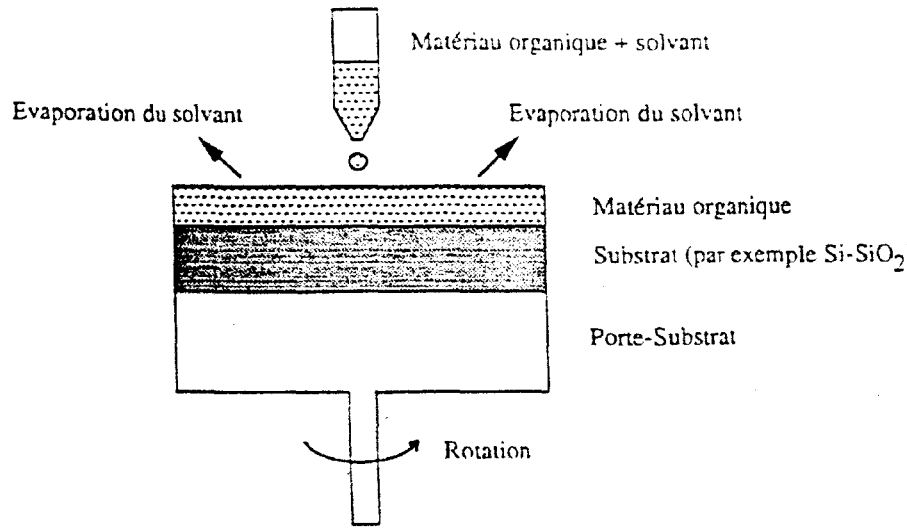


Figure I-21 : Dispositif de dépôt par centrifugation

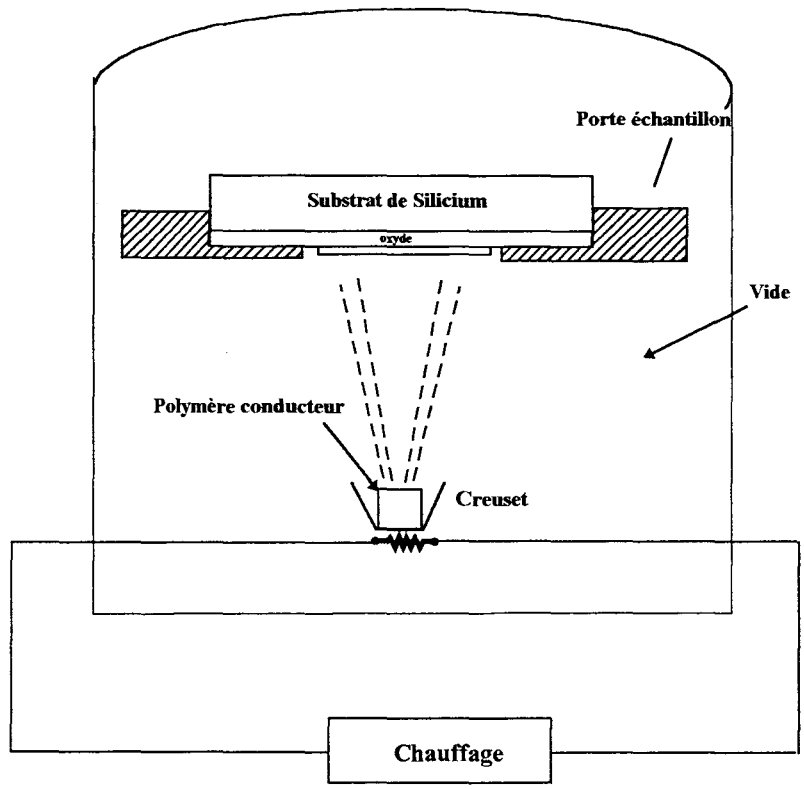


Figure I-22 : Dispositif de dépôt par sublimation

Cette méthode permet aussi de déposer des précurseurs (oligomères sur lesquels sont greffés des groupements). Après dépôt à la tournette, on procède à un chauffage (sous vide ou non) pour éliminer les groupements.

Les dépôts à la tournette de polymères ou de précurseurs n'ont pas permis d'atteindre des performances électriques intéressantes à cause d'un ordre insuffisant. Pour cette raison, une autre méthode a été envisagée : le dépôt par évaporation sous vide.

I-2-3-2 Méthode de dépôt par évaporation sous vide

Cette méthode a pour but l'amélioration de l'ordre moléculaire du film. Elle ne permet de déposer que des polymères à chaînes courtes (oligomères). Avec les polymères à chaînes longues, il y a dégradation avant évaporation [12]. Cette technique consiste à placer l'oligomère dans le creuset d'un bâti d'évaporation sous vide. Après avoir réalisé le vide secondaire ($10^{-6 \text{ à } -7}$ torr), on chauffe le creuset ce qui entraîne la sublimation du polymère qui vient se condenser sur le substrat (figure I-22). Ce procédé donne des films plus ordonnés et de plus grande mobilité. Néanmoins, il est plus coûteux que la tournette et pose des problèmes d'homogénéité pour des dépôts de grandes surfaces.

I-2-3-3 Autres méthodes de dépôt

D'autres méthodes permettent aussi de réaliser des films organiques : dépôt par Langmuir-Blodgett, par électrochimie et par collage.

a) Technique de Langmuir-Blodgett

Cette technique consiste à utiliser des molécules amphiphiles. Elles possèdent un ou plusieurs centres hydrophiles (alcool, amine, ...), et un ou plusieurs centres hydrophobes qui tendent à repousser la molécule hors de l'eau.

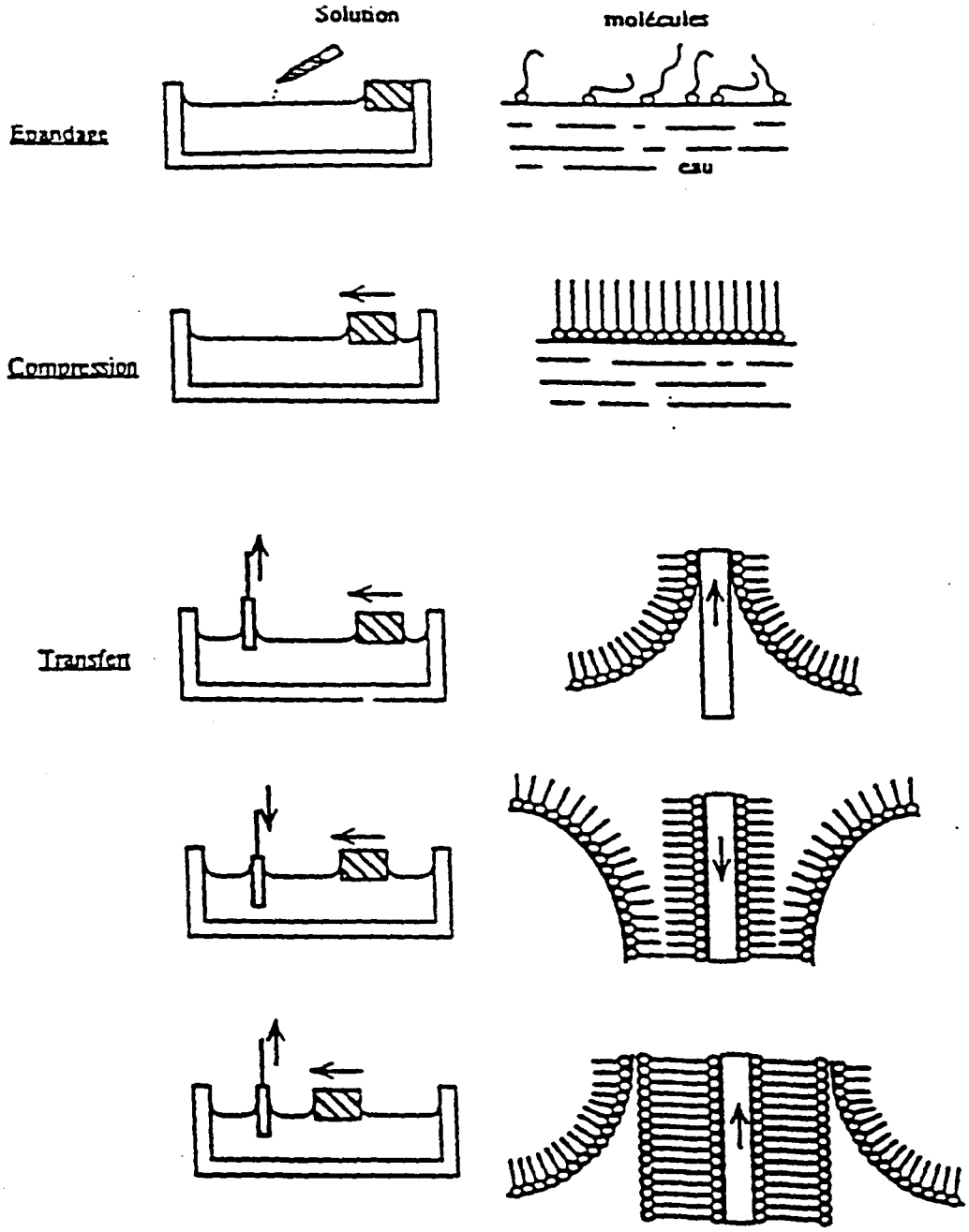


Figure I-23 : Les trois étapes de la technique de Langmuir-Blodgett.

1. *L'épandage des molécules à la surface de la cuve remplie d'eau.*

2. *La compression des molécules éparses par une barrière mobile, et la formation du film monomoléculaire.*

3. *Le transfert du film monomoléculaire sur un substrat (ici un substrat hydrophile)*

La fabrication, qui a lieu dans une cuve de Langmuir, nécessite trois étapes (figure I-23) :

- l'épandage des molécules à la surface de l'eau de la cuve,
- la compression des molécules avec création d'un film compact,
- le transfert du film sur un substrat solide.

b) Dépôt par voie électrochimique

Cette technique utilisée pour la réalisation du premier transistor MISFET organique [29], consiste à former le film organique par électropolymérisation directement sur le substrat. Ce dépôt est réalisé à partir d'une solution où l'on fait passer un courant entre deux électrodes : une électrode constituée de contacts source et drain en or) et une contre électrode (Pt, Li). Le film réalisé couvre les contacts source et drain et l'oxyde de grille entre eux.

Cette méthode a l'avantage de pouvoir doper directement la couche en ajoutant le dopant lors de la synthèse en solution.

c) Méthode de dépôt par collage

Cette dernière méthode consiste à « coller » directement sur l'isolant de grille la couche active sous forme de cristal [30]. Celui-ci possède une largeur et une longueur de 1mm pour une épaisseur de 5μm. On réalise les contacts source et drain à travers un masque métallique sur ce cristal.
Cette méthode n'est pas envisageable pour les applications mais elle permet certaines études théoriques sur les cristaux organiques (mobilité).

I-2-4 Résultats publiés dans la littérature jusqu'en 1994

Dans cette partie, nous présentons un panorama des transistors à effet de champ organiques décrits dans la littérature. La comparaison de ces transistors se révèlent souvent délicate à cause de très nombreux paramètres intervenants : matériaux, type de structure, dopages, conditions de mesure. Nous avons choisi de présenter l'état de l'art sous forme de trois tableaux:

- le premier tableau est relatif aux transistors MISFET à isolant minéral,
- le second rassemble les transistors MISFET à isolant organique,
- le troisième présente les transistors à grille Schottky.

TRANSISTOR A ISOLANT MINERAL

FAMILLE	TECHNOLOGIE							PERFORMANCES				Labo/Année	
	Dépôt	*Métal contact*	*Isolant*	*Structure empilée inverse*	*Structure coplanaire inverse*	*W*	*Lg (µm)*	*µ ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)*	*Log Ion/Ioff*	*σ (S/cm)*	*µ/σ*	*Labo (Auteur)*	*Année*
PPy (Poly n-methylpyrrole)	Electro-chimique	Or	SiO_2		OUI	2 mm	10	10^{-2}	#1	2.10^{-5}	10^3	Mitsubishi (Japon)	1986
PANI (Polyaniline)	Langmuir Blodgett	Or	SiO_2		OUI	8 cm	10	10^{-5}		10^{-4}	10	VTT-Epsoo (Finland)	1994
Polythienylene vinylene	Précurseur	Cr	SiO_2		OUI	5 mm	5	10^{-5}				Mitsubishi (Japon)	1994
PT/PPy (polythiophene-polypyrrole)	Electro-chimique	Or/Sn	SiO_2		OUI	8 mm	6	2.10^{-4}		10^{-7}	10^3	Mitsubishi (Japon)	
PT Polythiophene	Electro-chimique	Or	SiO_2		OUI							Mitsubishi (Japon)	1986
Poly3MT (methyl thiophene)	Electro-chimique	Or	SiO2		OUI			8.10^{-4}				IMBE-Univ of Wales (UK)	1991
P3HT (hexyl thiophene)	Tournette	Or/Cr	SiO_2		OUI	360µm	15	8.10^{-4}	>1	10^{-8}		Univ of Linkoping (Suède)	1988
P3HT (hexylthiophene)	Tournette	Or	SiO_2		OUI	3 cm	14	10^{-5}	#1	10^{-5}	1	Univ Simon Fraser (Canada)	1993
P3HT (hexylthiophene)	Tournette	Or/Cr	SiO_2		OUI	1 mm	5	10^{-4}	>1			Univ of Helsinski (Finland)	1989
PolyDOT_3	Tournette	Or	SiO_2		OUI	3-20mm	2-20	10^{-3}	0.2	4.10^{-5}	4.10^2	Philips (Holland)	1994
DeQtT (thiophène)	Tournette	Or	SiO2		OUI	1.5 mm	4	5.10^{-5}	<1			Tokyo-JRDC (Japon)	1991
POT/SA (mélange)	Langmuir Blodgett	Or/Cr	SiO_2		OUI	1 mm	5	2.10^{-7}	>1	3.10^{-12}	10^5	Epsoo (Finland)	1993
P3OT/PE	Tournette	Or	SiO_2		OUI	8 cm	5	10^{-5}				Univ of Linkoping (Suède)	1993
α6T	Sublimation	Or	Al_2O_3 SiO_2 AlN Si_3N_4	OUI			50	3.10^{-3} 8.10^{-4} 2.10^{-2} 2.10^{-4}				LMM-Thiais (France)	1991

Tableau I-1 Etat de l'art sur les transistors à effet de champ organiques à isolant de grille minéraux.

Auparavant, nous donnons les critères de classement que nous avons choisis pour structurer ces tableaux.

I-2-4-1 Critères de classement des transistors organiques de la littérature

Pour présenter les différents résultats et pour pouvoir les comparer, nous avons sélectionné les critères suivants :

- la famille des matériaux en précisant le nom du polymère conducteur utilisé,
- la technologie de réalisation des transistors : méthode de dépôt de la couche active, nature des contacts et de l'isolant, structure et géométrie.
- les performances des transistors : mobilité, log(Ion/Ioff), conductivité du matériau et le rapport μ/σ.
- le laboratoire et l'année de parution de l'article en sachant que cet état de l'art est établi jusqu'à l'année 1994, date de démarrage de cette thèse. Les articles ultérieurs sont mentionnés tout au long du mémoire.

I-2-4-2 Commentaires des tableaux de synthèse

Les résultats présentés dans les trois tableaux ci-dessus indiquent que la plupart des études sont effectuées au Japon et en Europe.

En Europe, nous trouvons surtout le laboratoire LMM de Thiais, le groupe scandinave TCRF/EPSOO (Université de Linkoping : Finlande / Suède) et le laboratoire de recherche de Philips à Eindhoven. Au Japon, les universités de Kyoto et d'Osaka sont les plus souvent citées. Les études réalisées au Canada et aux Etats-Unis sont peu nombreuses.

Le tableau I-1 suscite les commentaires suivants :

- la famille des polythiophènes est le matériau organique le plus utilisé.
- sur le plan technologique :
    - le dépôt de la couche active est généralement effectué à la tournette,
    - l'isolant est dans tous les cas (sauf un) le SiO_2,
    - la structure est du type coplanaire inversée dans le but d'obtenir de petites longueurs de canal à partir de photolithographie optique (<10µm).

TRANSISTOR A ISOLANT ORGANIQUE													
	TECHNOLOGIE							*PERFORMANCES*				*Labo / Année*	
FAMILLE	*Dépôt*	*Métal contact*	*Isolant*	*Structure empilée inverse*	*Structure coplanaire inverse*	*W*	*Lg (µm)*	*µ ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)*	*Log Ion/Ioff*	*σ (S/cm)*	*µ/σ*	*Laboratoire (Pays)*	*Année*
α6T α,ω DH6T	Sublimation	Or	Polymide	OUI			25/50	2.10^{-3} 5.10^{-2}	<1 <1	2.10^{-7} 5.10^{-7}	10^{4}	LMM-Thiais (France)	1993
α6T	Sublimation	Or	CYEPL Polyester PVA	OUI			25/50	$4,6.10^{-1}$ 6.10^{-2} 1.10^{-3}				LMM-Thiais (France)	1993
α,w DH6T	Sublimation	Encre 422 Electrodag	Polymide	OUI		10 mm	200	7.10^{-2}				LMM-Thiais (France)	1994
α6T	Sublimation	Or	PMMA	OUI				$2,5.10^{-2}$				LMM-Thiais (France)	1994

Tableau I-2:Etat de l'art sur les transistors à base d'isolant de grille organique.

TRANSISTOR A CONTACT SCHOTTKY													
	TECHNOLOGIE							*PERFORMANCES*				*Labo / Année*	
FAMILLE	*Dépôt*	*Métal contact source/drain*	*Métal contact grille*	*Structure Empilée*	*Structure Coplanaire*	*W*	*Lg (µm)*	*µ ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)*	*Log Ion/Ioff*	*σ(S/cm)*	*µ/σ*	*Laboratoire (Pays)*	*Année*
P3AT Poly (3-butyl thiophène).	Tournette	Or / Sn	Al	OUI		3 mm	100	3.10^{-3}	<1	10^{-5}	10^{2}	Univ d'Osaka (Japon)	1991
PHT Poly (3-hexyl-thiophène)	Tournette	Or		OUI				4.10^{-5}				Epsoo (Finland)	1992

Tableau I-3: Etat de l'art sur les transistors à effet de champ organiques à grille Schottky.

– sur le plan des performances :
  - les mobilités sont comprises entre 10^{-7} $cm^2/V.s$ et 2.10^{-2} $cm^2/V.s$,
  - les rapports Ion/Ioff sont rarement signalés avec précision,
  - la conductivité, liée au dopage toujours de type P, reste inférieure à 10^{-4} S/cm.

Signalons qu'un seul laboratoire français s'intéresse au problème (LMM de Thiais). En particulier, il a obtenu de très bonne mobilité (2.10^{-2} $cm^2/V.s$) avec le sexithiophène déposé par sublimation sous vide.

Sur le tableau I-2, nous voyons que ce même laboratoire français (LMM de Thiais) est le seul à réaliser des transistors à isolant organique avec comme couche active le α6T et ses dérivés. Ces transistors ont tous une structure empilée inversée. Les mobilités sont améliorées; avec le matériau organique α6T, on obtient $4,6.10^{-1}$ $cm^2/V.s$ par rapport à 2.10^{-2} $cm^2/V.s$ pour un même transistor avec un isolant minéral (AlN).

Les transistors à contact Schottky font l'objet de peu de publications (tableau I-3). En effet, il est difficile de réaliser des contacts Schottky avec les matériaux organiques.

I-2-5 Applications des transistors MISFET organiques

Etant donné les performances actuelles des transistors organiques, il est envisagé de les utiliser dans la réalisation de circuits logiques souples et dans la commande d'écrans plats à matrice active AMLCD (Active Matrix Liquid Crystal Display) dont nous allons donner les aspects les plus importants.

I-2-5-1 Application aux circuits logiques

La réalisation de circuits logiques permettrait de réaliser des cartes à puces organiques ou des badges d'identification sur substrat polymérique souple. Ces circuits sont réalisés à partir de portes logiques de type : inverseur, NAND, NOR,...

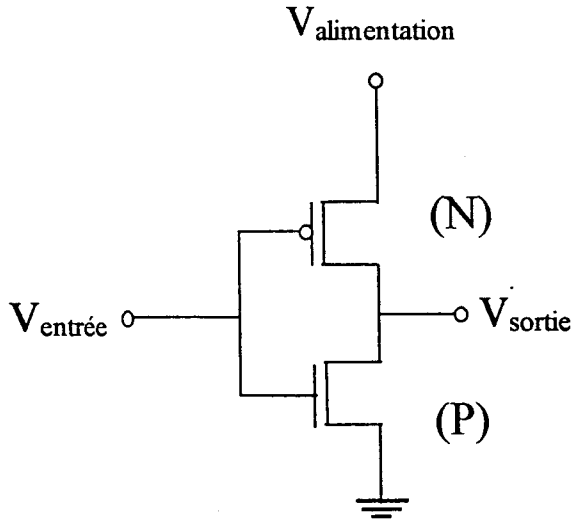


Figure I-23 : Schéma d'un circuit inverseur réalisé à partir d'un transistor N et d'un transistor P.

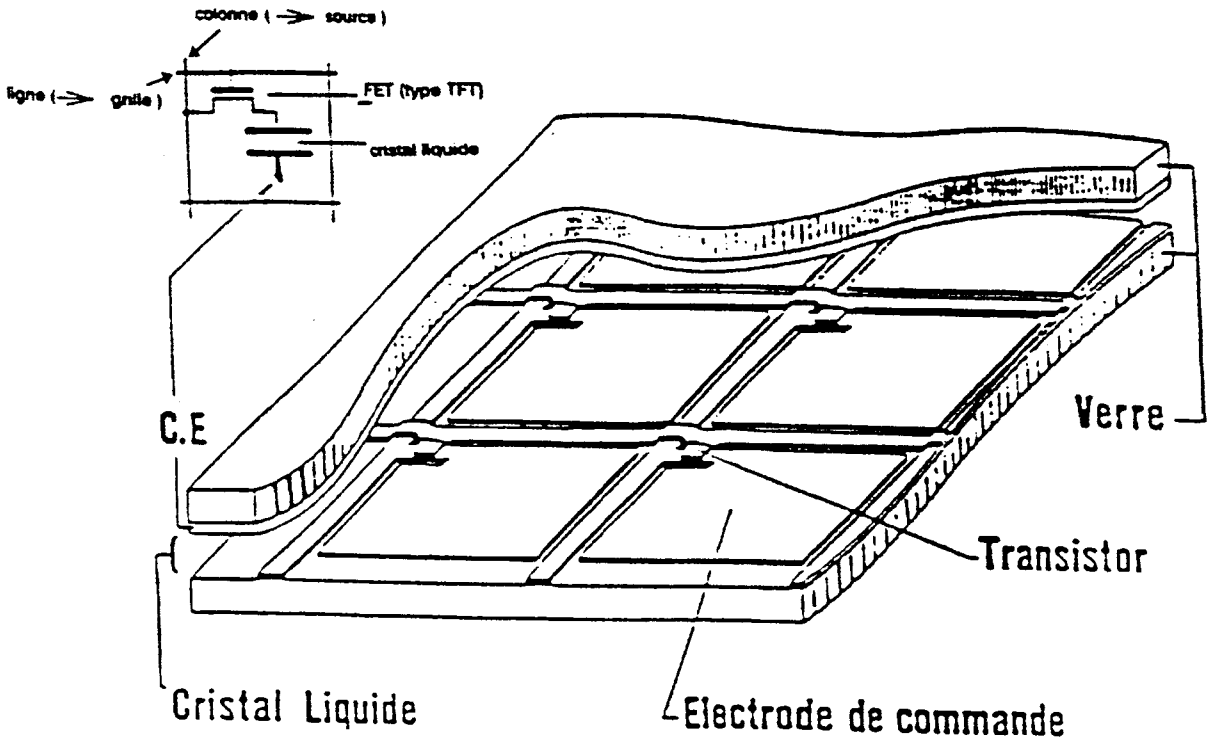


Figure I-24 : Structure d'un écran plat à cristaux liquides.

Par exemple, un inverseur est obtenu à partir d'un transistor P et d'un transistor N ou d'une résistance de charge [31] (figure I-23).

Dans ce cas :

- pour de faibles valeurs de tensions d'entrée (niveau 0), le transistor de commande P est bloqué et le transistor de charge N est passant. La tension de sortie vaut :

$$V_{sortie} = V_{alimentation} \times \frac{R_{off}(P)}{R_{off}(P) + R_{on}(N)}$$

- pour des tensions plus importantes, le transistor P devient passant et le transistor N bloqué :

$$V_{sortie} = V_{alimentation} \times \frac{R_{on}(P)}{R_{on}(P) + R_{off}(N)}$$

Ces formules montrent qu'il faut rechercher un transistor ayant un rapport Ron/Roff très faible. On évitera ainsi les courants de fuite à l'origine [32].

I-3-3-2 Application aux écrans plats à matrice active

Dans le cas d'une architecture d'écran multiplexé, l'adressage matriciel présente les difficultés suivantes :

– un élément d'image (pixel) n'est excité que pendant une faible fraction du temps (temps d'adressage d'une ligne).

– pendant le reste du temps (trame), cet élément d'image est soumis à des tensions parasites qui doivent le laisser sans effet.

Pour éviter ces difficultés, des efforts importants ont été déployés pour augmenter les performances des cristaux liquides (augmentation de la raideur de la caractéristique électro-optique contraste-tension).

Une autre possibilité consiste à adjoindre au cristal liquide (figure I-24) un composant électronique comme un transistor. Cette solution est connue sous le nom d'écran plat à matrice active. Dans ce cas, la capacité cristal liquide doit se charger suffisamment rapidement pendant le temps d'adressage (#64µS) et ne pas se décharger le reste du temps.

Une étude des cas limites conduit aux conditions suivantes sur les résistances à l'état passant (Ron) et

bloqué (Roff) du transistor:

$$Ron \leq \frac{T}{NC_{cl} \ln\left(\frac{2gV_{max}}{V_{max} - V_s}\right)}$$

$$Roff \geq \frac{2TgV_{max}}{C_{cl} \times (V_{max} - V_s)}$$

$$\frac{Ron}{Roff} \geq Ng \frac{2V_{max} Ln\left(\frac{2gV_{max}}{V_{max} - Vs}\right)}{V_{max} - Vs}$$

avec C_{cl} = capacité du cristal liquide.

N = nombre de lignes.

g = nombre de niveaux de gris.

T = période de trame.

V_{max} = tension de saturation de la cellule cristal liquide.

Vs = tension de seuil de la cellule cristal liquide.

Par exemple, pour un écran comprenant 625 lignes et 32 niveaux de gris (standard TV), le rapport Ron/Roff devra être supérieur à 10^6 [33]. Des valeurs typiques de Ion et Ioff sont respectivement de 10^{-6} et 10^{-12} A.

Dans le cas des écrans plats, la solution technologique retenue est celle des transistors en couches minces sur substrat de verre (MISFET ou TFT) car la technologie sur substrat monocristallin s'avère inutilisable pour deux raisons :

- son opacité limite les performances de l'afficheur cristal liquide,
- la dimension des écrans plats est incompatible avec celle des substrats disponibles commercialement.

Ces transistors TFT, réalisés à partir d'une couche active en silicium amorphe hydrogéné (aSi:H), ont les caractéristiques suivantes [34]:

- une mobilité de l'ordre de 10^{-1}-1 $cm^2/V.s$,

- une conductivité de 10^{-8} S/cm,

- un rapport Ion/Ioff de 10^6 pour une variation de tension ΔVg de 10V,
- une pente sous le seuil raide (<0.5 V/dec),
- une tension de seuil comprise entre 3 et 10 Volts.

I-2-6 Objectif du travail présenté

Les performances des transistors dépendent d'un grand nombre de paramètres : structure, nature de la couche active, géométrie, contacts, etc.... Dans la littérature, l'influence de ces paramètres n'est étudiée que partiellement dans des articles différents. C'est pourquoi dans le chapitre II, il nous a semblé intéressant de faire une étude systématique de ces paramètres en vue de les optimiser et de réaliser des transistors performants. Elle est effectuée avec le α6T, matériau souvent cité dans les publications. Elle a nécessité d'une part la mise au point de toute une technologie pour faire varier ces paramètres et d'autre part l'utilisation de méthodes de caractérisation des transistors.

Le chapitre III est relatif à la réalisation de transistors originaux avec des performances intéressantes. L'amélioration des performances est obtenue soit à partir de la réduction des dimensions de la structure (transistors submicroniques) soit en utilisant de nouveaux isolants de grille: l'un est constitué d'une monocouche auto-assemblée (amélioration de l'interface isolant/couche active), l'autre d'un matériau ferroélectrique présentant une permittivité importante.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

[1] J.C DUBOIS et P.MICHEL,
"Polymères conducteurs"; Techniques de l'Ingénieur, Vol 6 E 1860, 1-12, (1993).

[2] A.G. Mac DIARMID, and R.B. KANER,
''In Hanbook of Conducting Polymers'', Ed T. A. SKOTHEIM, (Marcel Dekker, New York), 690 (1986).

[3] B. CESAR, B. FRANCOIS,
''Synthèse et caractérisation de copolymères à blocs poly(styrène)-b-poly(3-hexylthiophène)'',
J. Chim. Phys. ,195, 791-794, (1992).

[4] J. RONCALI, H. BRISSET, C. THOBIE-GAUTIER, M. JUBAULT et A. GORGUES.
''Polymères conjugués à faible bande interdite dérivés de bithiophènes rigidifiés'', J. Chem. Phys., 92, 771-774, (1995).

[5] W.P.SU, J.R. SCHRIEFFER et A.J HEEGER,
Phys. Rev. Lett., 45, 1209, (1980).

[6] M.J. RICE.
Phys. Letters, 71A, 152, (1979).

[7] Groupe dynamique de spin, CEA Grenoble.
''Polymères conducteurs: dix ans d'études 1979-1989'', (1989).

[8] S.ROTH, H. BLEIER and W. PUKAKI.
''Charge transport in conducting polymers'', Chem. Soc. , 88, 223-233, (1989).

[9] N.F. MOTT.

J. non Cryst. Solids, 1, 1, (1968).

[10] R.H. BAUGHMAN, L.W. SHACKELTTE

Phys. Rev. B, 39(9), 5872, (1989).

[11] F.GARNIER.

La Recherche, 193, 18, 1306, (1987).

[12] O.BRIHAYE.

Thèse de l'Université de Lille I, France, (1993).

[13] J. PALOHEIMO, K. LAASKO, H.ISOTALO and H. SUTBB.

Synth. Met., 68, 249-275, (1995).

[14] G.G. MacLEOD, K. JEFFREY, J.M.R. MacALLLISTER, J. MUNDELL, S. AFFROSMAN and R.A PETHRICK.

J. Phys. Chem. Solids, 48, No 10, 221-926, (1987).

[15] B. LUCAS

Thèse de l'Université de Limoges, France, n° 40, (1993).

[16] J.R WALDROP, M.J. COHEN, A.J. HEEGER, A.G. MACDIARMID and A.J. HEEGER.

Appl. Phys. Lett. , 33, 53, (1981).

[17] T. WADA, A. TAKENO, M. IWAKI, H. SASABE, Y. KOBAYASHI.

J. C. S. Chem. Commun., 1194, (1989).

[18] S. KARG, W. RIESS, M. MEIER and M. SCHWOERER.

Synth. Met. , 55-57, 4186-4191, (1993).

[19] H. KOEZUKA, K. HYDDO and A.G. MACDIARMID.
J. Appl. Phys. , 58(3), 1279, (1985).

[20] J.R. BURROUGHES, D.D.C. BRADLEY, A.R. BROWN, R.N. MARKS, K. MACKAY, R.H. FRIEND, P.L. BURN, A.B. HOLMES.
Nature, 347, 539, (1990).

[21] G. GREM, G. LEDITZKY, B. ULLRICH, G. LEISING.
Adv. Mater, 4, 36, (1992).

[22] Y. OHMORI, H. TAKAHASHI, K. MURO, M. UCHIDA, T. KAWAI, K. YOSHINO.
Jap. Journ. Appl. Phys. , 30, 610, (1991).

[23] S. CHAO, M.S. WRIGHTON,.
J. Am. Chem. Soc. , 109, 2197, (1987).

[24] A. ASSADI, C. SVENSON, M. WILANDER, O. INGANAS.
Appl. Phys. Lett., 53, 195, (1998).

[25] S.M. SZE
"Physics of Semiconductors Devices", WILEY, New York, (1981).

[25bis] P. K. WIEMER
Proceeding of IEEE, 1462, (1962).

[26] A.R. BROWN, C.P. JARRET, D.M. DELEEUW, M. MATTERS.
"Field-effect transistors made from solution-processed organic semiconductors". Synth. Met. , 88, 37-55, (1997).

[27] F. GARNIER, R. HAJLAOUI, A. YASSAR, P. SRIVASTAVA.
Science, 265, 1684-1685, (1994).

[28] S.V. ARAPETIANTS, T.S. BERZINA, S.A. SHIKIN, V.I. TROITSKY,
Thin Solid Films, 210-211, 261-264, (1992).

[29] A. TSUMURA, H. KOEZUKA, S. TSUNODA, and T. ANDO.
"Chemically prepared poly(N-methylpyrrole) thin film. Its application to the field-effect transistor".
Chem. Lett. , 863-866, (1986).

[30] G. HOROWITZ, F. GARNIER, A. YASSAR, R. HAJLAOUI and F. KOUKI.
"Field-effect transistor made with a sexithiophene single crystal ". Adv. Mater., 8, No 1, (1996).

[31] A. DODABALAPUR, J. BAUMBACH, K. BALDWIN, and H. E. KATZ, and Z. BAO
"Hybrid organic/inorganic complementary circuits", Appl. Phys. Lett. , 68 , 2246, (1996).

[32] A. DODABALAPUR, J. LAQUINDANUM, H. E. KATZ, and Z. BAO
"Complementary circuits with organic transistors", Appl. Phys. Lett. , 69, 27, (1996).

[33] M. LE CONTELLEC, B. HEPP.
Techniques d'affichages et de visualisation, CEETAM, Orsay, 1992.

[34] F.ROY.
Thèse de l'université de Paris XI, n°267, (1986).

Chapitre II

Etude de l'influence de quelques paramètres des transistors à effet de champs organiques

Dans ce chapitre, dans un premier temps, nous présentons le polymère conducteur α6T choisi pour la réalisation de la couche active des transistors. Nous décrivons ensuite la technologie de fabrication des transistors ainsi que le banc développé pour le relevé des caractéristiques électriques statiques.

Dans un deuxième temps, nous étudions l'influence de différents paramètres sur les performances des transistors : couche active, isolation, nature des contacts et géométrie.

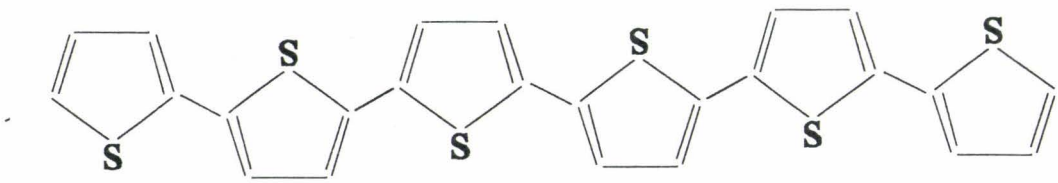


Figure II-1 : *Structure du sexithiophène*

II-1 TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II-1-1 Propriétés et synthèse du matériau

II-1-1-1 Choix du matériau

Suite à l'étude bibliographique du chapitre I, nous retenons un oligomère du thiophène (le α6T) pour l'étude envisagée dans ce travail. En effet, ce matériau présente des propriétés intéressantes :

- possibilité de dépôt en couches minces par sublimation. Les films ainsi obtenus sont relativement bien ordonnés, ce qui conduit à des mobilités importantes pour un matériau organique,
- de plus, ce matériau, stable à l'air et à l'eau, est disponible commercialement (société AC& T).

II-1-1-2 Synthèse du α6T

Le polythiophène a été synthétisé chimiquement pour la première fois en 1980 par Yamamoto et coll [1] puis électrochimiquement par Kaneto [2] et Tourillon et Garnier [3] en 1982.

Le matériau que nous utilisons (cf figure II-1) est synthétisé par voie chimique. Nous donnons les principales étapes du mode opératoire.

Cette méthode utilise comme composé de départ le monomère terthiophène (α3T) qui est solubilisé (dans le chloroforme). Un catalyseur (le $FeCl_3$ anhydre) est introduit dans la solution qui permet une oxydation chimique en phase liquide (création des cations-radicaux $\alpha 3T_{\cdot}^{+}$) et une polymérisation (couplage du α3T et du $\alpha 3T_{\cdot}^{+}$).

Le produit synthétisé est filtré, rincé (méthanol), repris dans une solution (H_2O+HCl), à nouveau filtré puis repris dans une solution (H_2O+NH_3). Le lavage H_2O+HCl permet d'éliminer les résidus (sels ferreux et ferriques) alors que le lavage H_2O+NH_3 permet d'éliminer l'acidité résiduelle et de dédoper l'oligomère (dopage de type P).

II-1-1-3 Propriétés du α6T

Dans ce tableau, nous présentons les principales caractéristiques du sexithiophène :

Propriétés du α6T		
Point de fusion		302°C-304 °C
Masse volumique		1.3 g/cm^3
Longueur de l'oligomère		4.05 nm
Indice de réfraction à la longueur d'onde du laser He-Ne (λ = 632.8nm)		1.623
Couleur		Rouge-Orangé
Absorption dans le visible+UV		à 429.2 nm dans le benzène à 438 nm dans le chloroforme
Gap		2.1 eV
HOMO		5.2 eV
LUMO		3.1 eV
Conductivité S/cm	σ_o (non dopé) σ_p (dopé P) σ_n (dopé N)	10^{-11} 2.10^3 (pour le Poly(3- méthylthiophène)) [4] 10^{-2}

L'absorption optique dans le visible indique que le sexithiophène neutre est un semi-conducteur possédant une bande interdite de 2,1 eV ($E_G = E_{lumo}-E_{homo}$). Celle-ci correspond à l'énergie de transition électronique π-$\pi*$: la bande d'énergie π et $\pi*$ correspondant respectivement à la bande HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et à la bande LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Le diagramme de bandes d'énergie du sexithiophène est donné figure II-2.

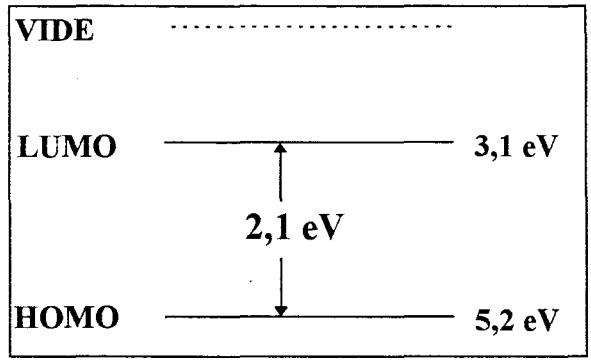
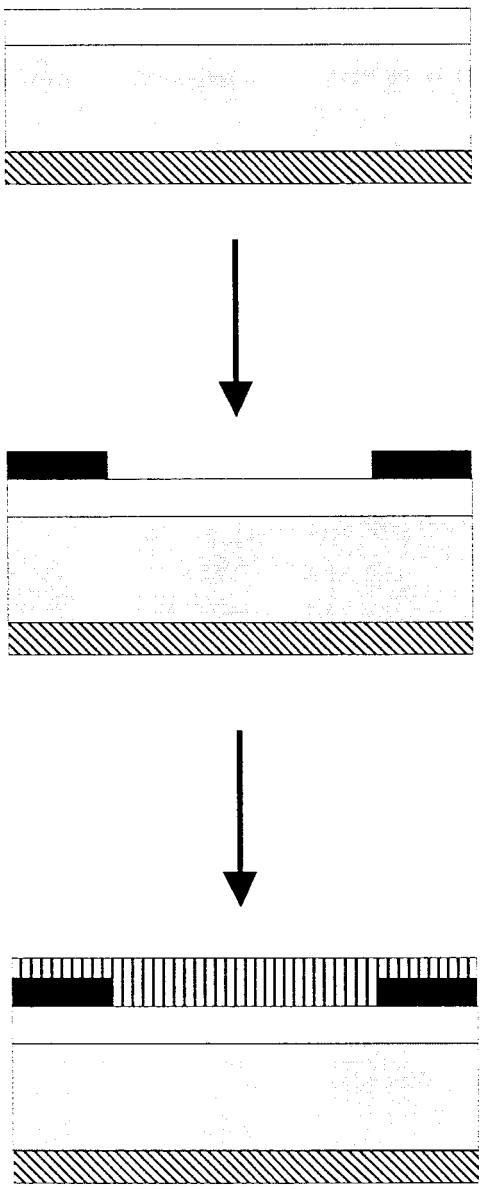


***Figure II-2** : Diagramme de bandes d'énergie du sexithiophène*



Etape A :Réalisation de la grille
Métallisation de la face arrière du substrat de silicium servant de grille.

Etape B : Réalisation des contacts source et drain.
Méthode de dépôt du métal par lift-off. (photolithographie optique).

Etape C : Dépôt de la couche active de polymère.
Evaporation sous vide.

Figure II-3 : Schéma des différentes étapes de réalisation du transistor organique

II-1-2 Technologie de fabrication des transistors organiques

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à la réalisation de transistors MISFET organiques ayant des longueurs de grille supérieures à quelques microns. Nous décrivons la technologie de réalisation de transistors de structure coplanaires inversées*. Les contacts source et drain sont réalisés directement sur l'isolant par lithographie optique, les masques métalliques ne permettant pas de réaliser des longueurs de grille inférieures à 25 µm.

Nous utilisons des substrats silicium fortement dopés (10^{19} at/cm^3 ou $1{,}4.10^{-3}$ Ω.cm, P^{++}<100>) et d'épaisseur 380 µm. Ces substrats, d'origine commerciale (ACM), présentent une face polie et une face rugueuse recouvertes d'oxyde (épaisseur 250 nm) obtenu par oxydation thermique (à 950 °C dans l'O_2 sec).

L'oxyde thermique de la face polie joue le rôle d'isolant de grille. Ses principales propriétés sont les suivantes : faible densité de défauts, bonne planéité, constante diélectrique (εr=3.9) relativement importante et champ électrique de claquage élevé (810-870 V/µm). Il est fréquemment utilisé pour la réalisation de transistors organiques.

Il y a trois étapes principales pour la réalisation de ces transistors (figure II-3) :

II-1-2-1 Réalisation de la grille (étape A)

Nous réalisons une gravure sèche de la face étchée dans un bâti de gravure GIR à l'aide d'un plasma d'oxygène (la vitesse d'attaque est de 30 nm/mn pour un flux de 50 ppm). Cette face est ensuite métallisée (or) pour réaliser le contact de grille.

II-1-2-2 Réalisation des contacts source et drain (étape B)

L'objectif est de réaliser des plots rectangulaires séparés avec des longueurs variables sous forme d'échelles de résistances ou de peignes interdigités.

Les dimensions entre les plots sources et drains en or représentent les différentes longueurs de grille.

---

* Pour la structure empilée inversée, la technologie est la même mis à part le dépôt des contacts source et drain qui s'effectue après l'évaporation de la couche active.

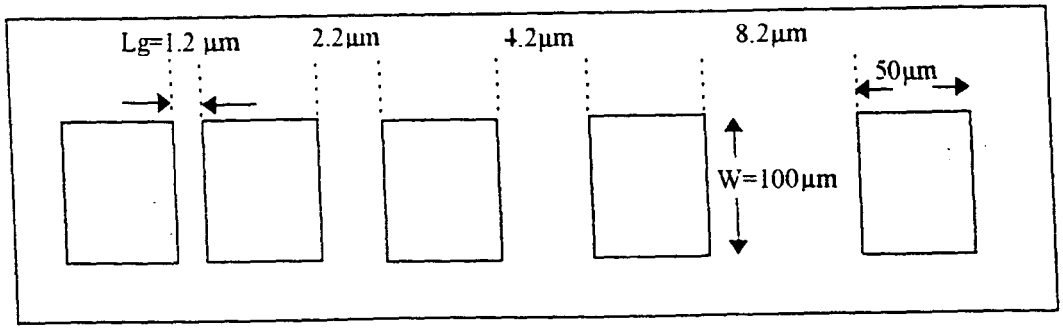
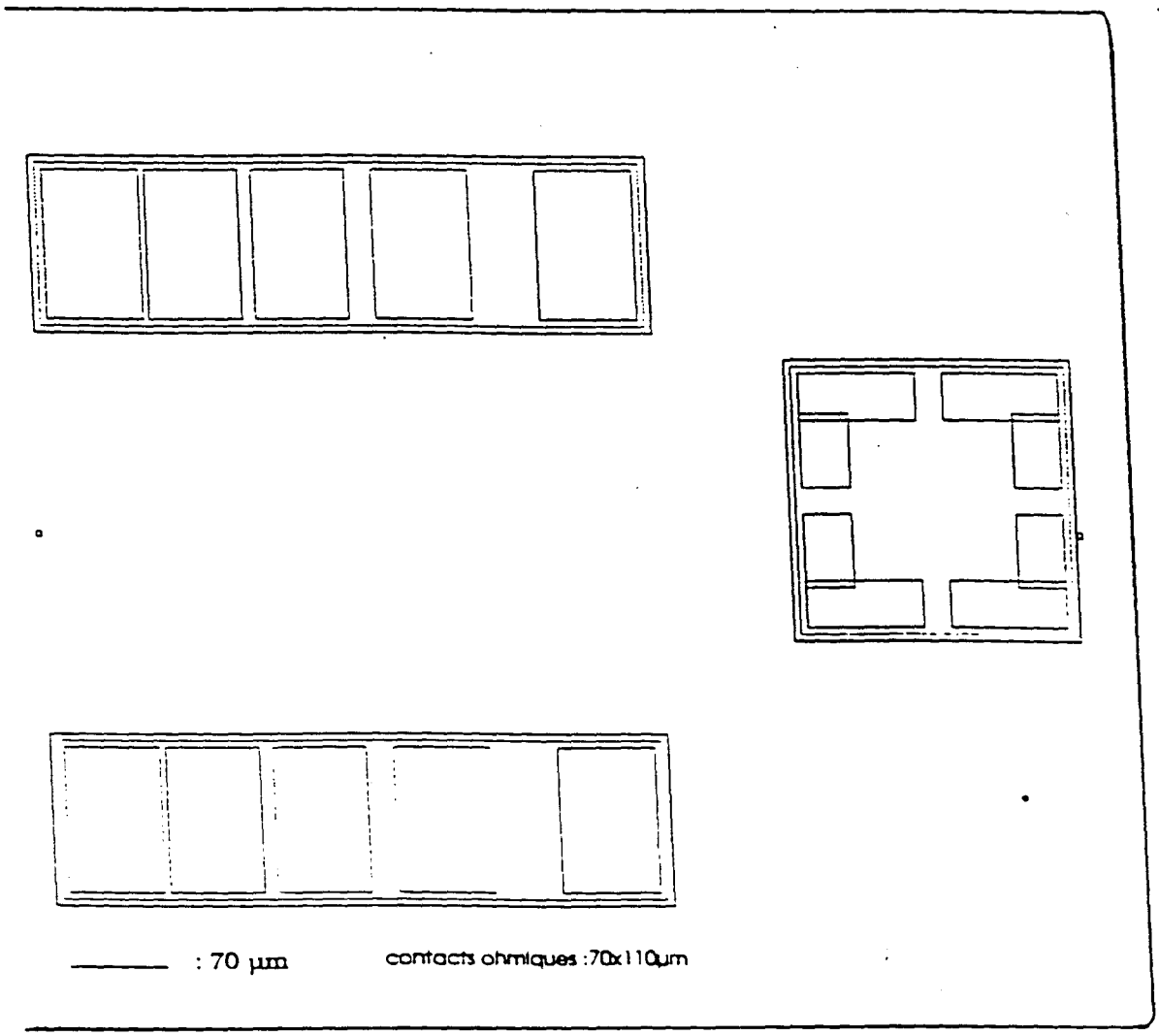


Figure II-4 : Masque 1.



Nom du composant : MC6 échelles de résistances

Nbre de masques : 3 ; contacts ohmiques esp de 5.10.20.50µm

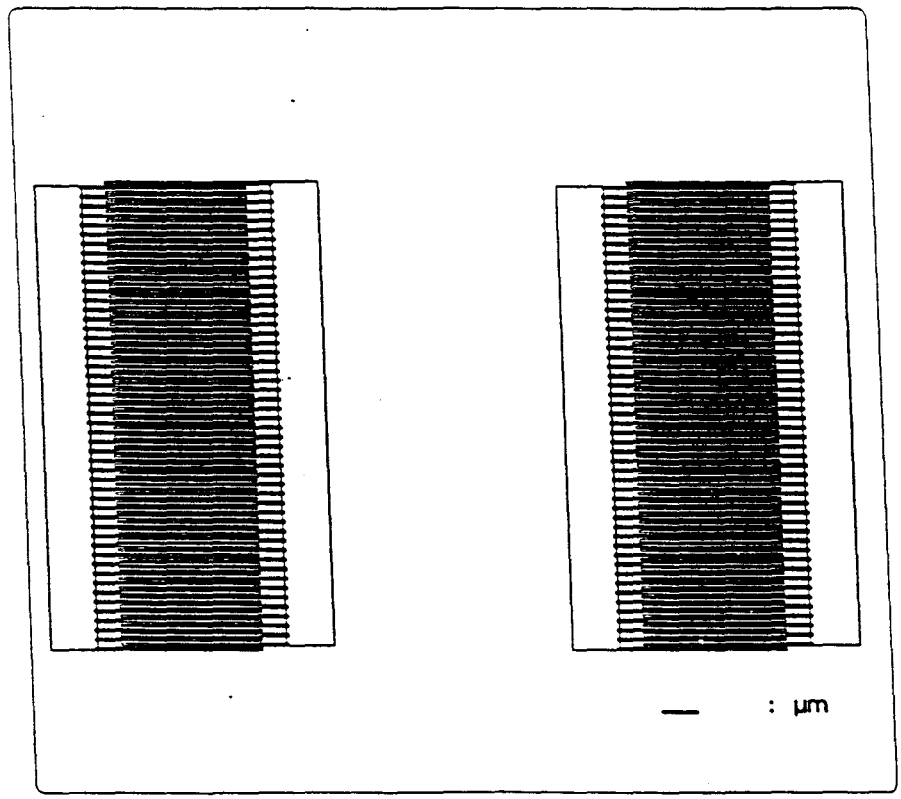
Commentaire : Mésa (-), contact ohm (+)

Photorépétition :

X : 1000µm NX :40

Y : 1100µm NY :36

Figure II-5 : Masque 2.



Nom du composant : Doigts interdigités 5µ esp 5µ Photorépétition

Nbre de masques : 1 X : 2200µm NX :18

Y : 1500µm NY : 26

Figure II-6 : Masque 3.

Les contacts source et drain sont réalisés par photolithographie optique. Le processus consiste à effectuer un dépôt de métal (or) par "lift-off". Pour cela , il faut procéder aux opérations suivantes :

Résinage

Les paramètres de résinage sont les suivants :

- nettoyage de la surface de SiO_2 : bain d'acétone sous ultrasons pendant 10 mn et rinçage sous ultrasons dans un bain de chloroforme pendant 10 mn.
- dépôt de la résine optique (Shipley 1400-27).

Cette résine positive est déposée à la tournette pour une épaisseur de 1,4 µm. Elle permet de réaliser des "lift-off" jusqu'à 400nm d'épaisseur de métal.

- recuit en étuve pendant 30 mn
- trempage dans le chlorobenzène pendant 17 mn.
- recuit en étuve pendant 20 mn.

Insolation et révélation

- insolation UV pendant 5s à travers les masques suivants :

1) Deux masques représentent des échelles de résistances. Les plots rectangulaires ont les dimensions suivantes : 70 µm x 110 µm (largeur de grille). Les longueurs de grille sont :

- 1,2/2,2/4,2/8,2 µm pour le masque 1 (figure II-4).

- 5/10/20/50 µm pour le masque 2 (figure II-5). Ce masque possède en plus des motifs d'alignement qui permettent de réaliser plusieurs niveaux de masquage. Il est conçu pour réaliser l'isolation des transistors (cf II-2-2).

2) Un troisième masque (masque 3) comporte des contacts source et drain en forme de peignes interdigités (figure II-6) dont la longueur est de 5µm et la largeur de 3 cm. L'intérêt de ce masque est d'avoir un largeur de grille (W) très importante pour augmenter les courants et de conserver une longueur de grille faible.

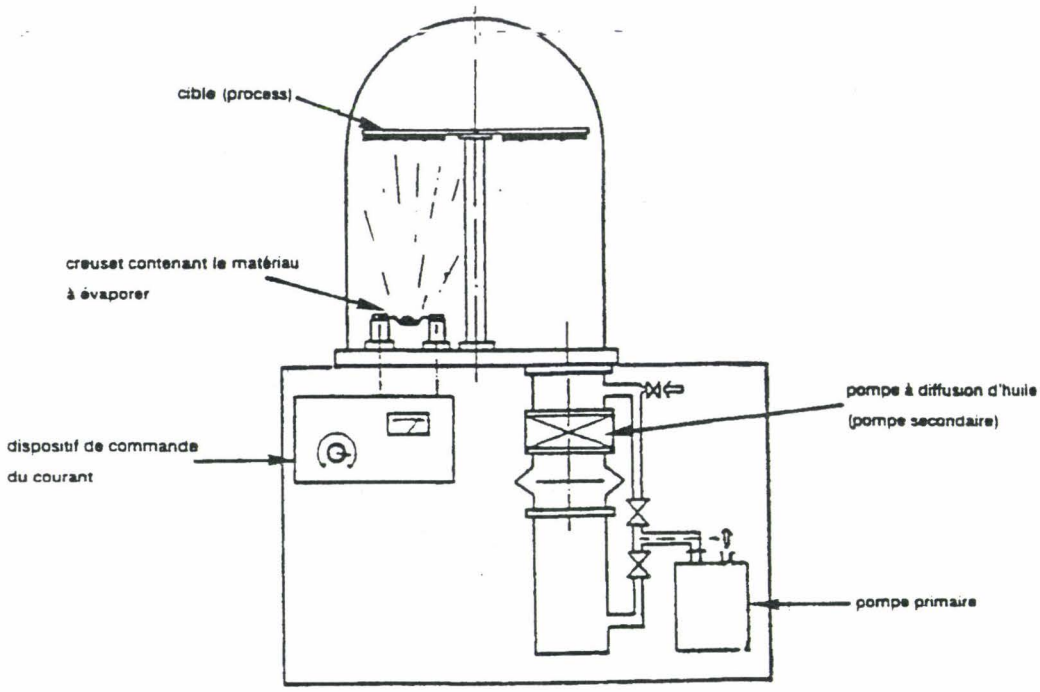


***Figure II-7** : Bâti d'évaporation utilisé (Balzer BA 510)*

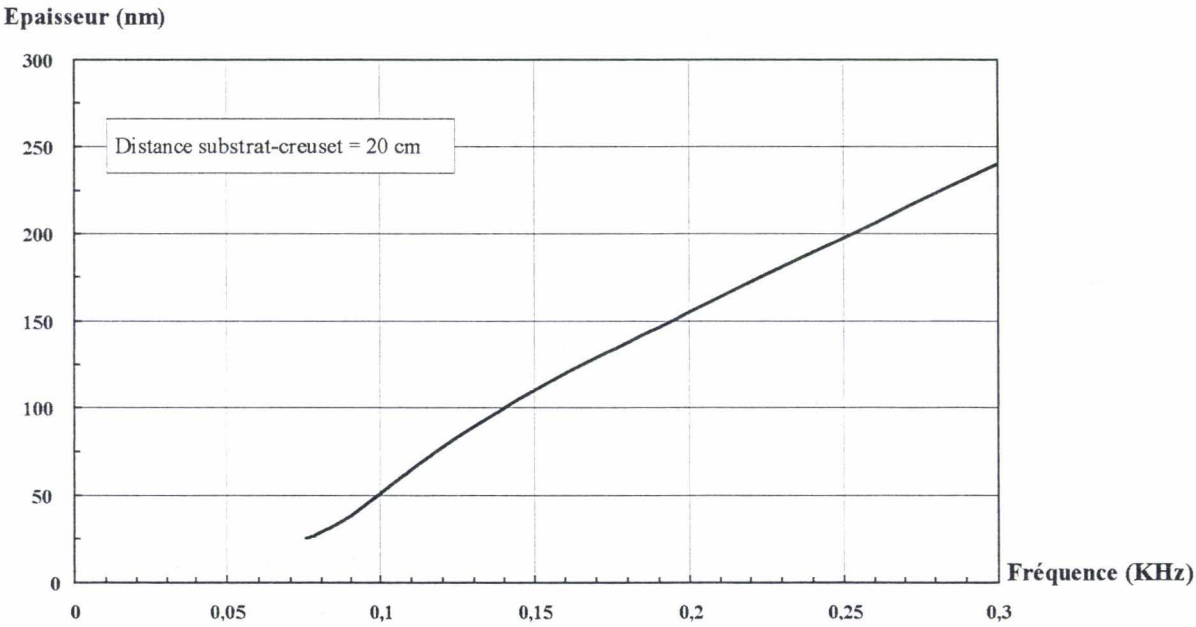


***Figure II-8** : Evolution de l'épaisseur de α6T sublimé en fonction de la fréquence du quartz*

– révélation pendant 17 secondes (révélateur "Microposit developer").

Métallisation

– dépôt d'or (de 30 nm à 200 nm) dans un bâti de métallisation MECA-2000.
– trempage dans l'acétone pour dissoudre la résine insolée et l'or qui la recouvre ; il ne reste que les plots d'or de source et drain.

II-1-2-3 Dépôt de la couche active organique (étape C)

La dernière étape consiste à déposer la couche active organique. Nous avons choisi l'évaporation sous vide qui, comme nous l'avons indiqué précédemment(cf I-2-4-2), conduit à des mobilités plus importantes.

a) Dispositif d'évaporation

Nous utilisons un bâti sous vide BALZER de type BA 510 (figure II-7). Il est équipé d'une pompe secondaire à diffusion d'huile qui donne après amorçage par un vide primaire (pompe à palettes) un vide secondaire d'environ 10^{-6} Torr. Il comprend également un système d'évaporation par effet Joule. Le matériau est disposé dans un creuset en tungstène (1300 W, 550 A, 1800 °C) . Les courants nécessaires à l'évaporation des matériaux organiques sont très faibles. La température du creuset reste inférieure à 170 °C sous peine de les endommager. Le porte-substrat se trouve à 20 cm du creuset contenant le polymère. Sa température est mesurée à l'aide d'une sonde de platine (type Pt 100). Nous avons vérifié que sa température ne s'élevait que de quelques degrés (2 à 4°C) lors de l'évaporation.

b) Contrôle du dépôt

L'épaisseur et la vitesse de dépôt sont contrôlées à l'aide d'une balance à quartz. L'épaisseur du dépôt est liée à la variation de fréquence du quartz piézo-électrique (QSG 101).

La variation de fréquence du quartz est fonction de la masse du matériau organique

déposée et obéit à la relation:

$$\Delta f = \frac{k \times \Delta m}{m_Q} \quad (1)$$

où k est une constante, m_Q la masse du quartz (donnée constructeur) et Δm la masse du matériau organique déposé sur le quartz donnée par :

$$\Delta m = \rho S d$$

avec ρ : la masse volumique du matériau organique déposé,

S : la surface du dépôt,

d : l'épaisseur du dépôt.

L'épaisseur du dépôt s'obtient à l'aide de la relation suivante :

$$\boxed{d = \frac{m_Q}{k \rho S} \times \Delta f}$$

Nous avons étalonné le quartz en fonction de l'épaisseur du dépôt de sexithiophène (figure II-8). La variation de fréquence est de l'ordre de 1Hz/nm.

c) Mesure d'épaisseur

La mesure d'épaisseur des films de polymère obtenus est contrôlée à l'aide d'un profilomètre (α-step TENCOR Instruments). Il possède une force d'appui (5-15 mgf) adaptée aux films de polymère. Ce système permet de mesurer des films d'épaisseur supérieure à 10nm.

II-1-3 Banc de mesures électriques

Un banc automatique de mesures électriques a été mis au point pour l'étude des transistors organiques. En effet, pour évaluer complètement les performances des transistors à

film mince, il est nécessaire de mesurer le courant Ioff pour déterminer le rapport R=Ion/Ioff. Le dispositif doit donc être capable de mesurer des courants de quelques pA. Pour réaliser ce banc, nous avons utilisé des électromètres commerciaux KEITHLEY 617. Ils disposent d'une source de tension réglable (-200 à +200 V, I_{max}=2mA). Un système de garde permet de s'affranchir des courants de fuites. Des micropointes en tungstène ou or (KARL SUSS) sont utilisées pour prendre les contacts source et drain. L'ensemble est automatisé à l'aide d'un PC équipé d'une carte IEEE (pilotant les électromètres) et du logiciel HPVEE. Les mesures de caractéristiques sont effectuées en obscurité afin de s'affranchir de tout effet photoconducteur des films de α6T [4].

II-2 ETUDE DE L'INFLUENCE DE DIFFERENTS PARAMETRES SUR LES PERFORMANCES DES TRANSISTORS

Nous étudions l'effet des principaux paramètres des transistors sur les propriétés électriques : couche active, isolation, nature des contacts source et drain et géométrie des composants. Nous discutons des résultats et pour chaque paramètre, nous définissons des valeurs standards pour optimiser les performances des transistors MISFET organiques.

II-2-1 Influence de la couche active

II-2-1-1 Etude en fonction de l'épaisseur de la couche active

Dans cette étude, on détermine l'influence de l'épaisseur de la couche active de α6T sur les performances des transistors. Le process utilisé est celui décrit dans le paragraphe II-1-2.

a) Transistors étudiés

Les transistors réalisés ont les caractéristiques suivantes :

- structure coplanaire inversée,
- isolant SiO_2 de 250nm d'épaisseur,
- contacts source et drain en platine réalisés par "lift-off" avec le masque 1 (cf Fig II-4) ; WxLg=8.2μmx100μm, e = 80nm.
- dépôt de la couche de α6T sur tout le substrat par évaporation sous vide. La vitesse de dépôt est de 20nm/mn.

⇒ étude de l'épaisseur : h = 60, 100 et 150nm ; étude complémentaire : h=20, 40 et 80nm.

b) Caractérisations électriques

A titre d'exemple, nous donnons figures II-9 et II-10 les caractéristiques Id-Vd et Id-Vg pour différentes épaisseurs de sexithiophène. Les caractéristiques Id-Vd (figure II-9)

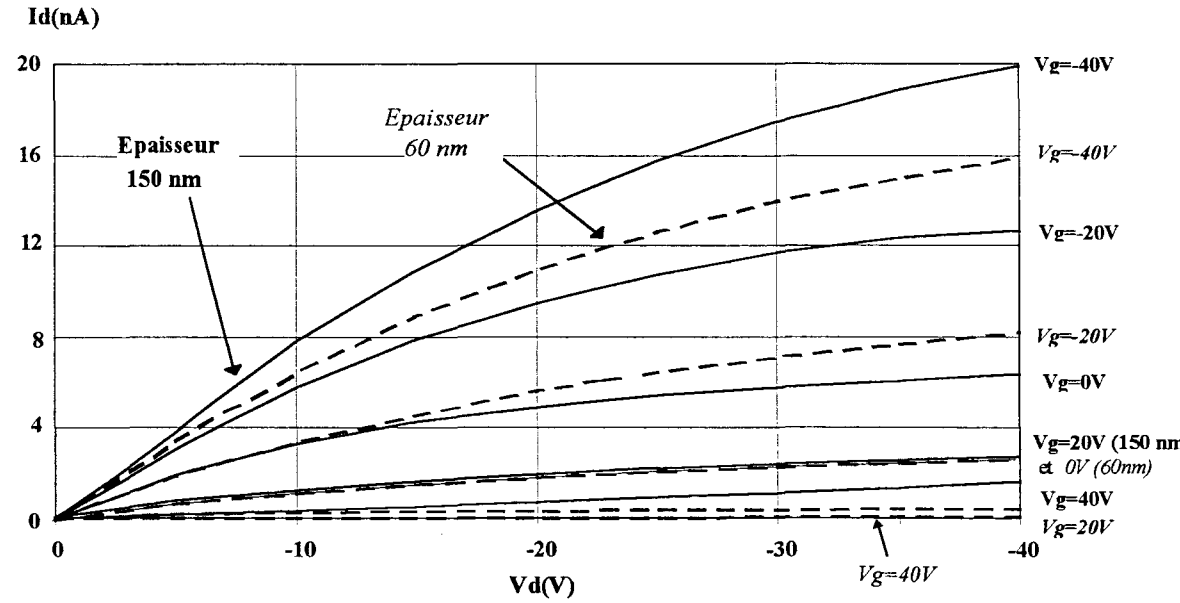


Figure II-9 : Caractéristiques Id-Vd du transistor α6T (LgxW=8.2μmx100μm) pour différentes épaisseurs (60nm et 150nm)

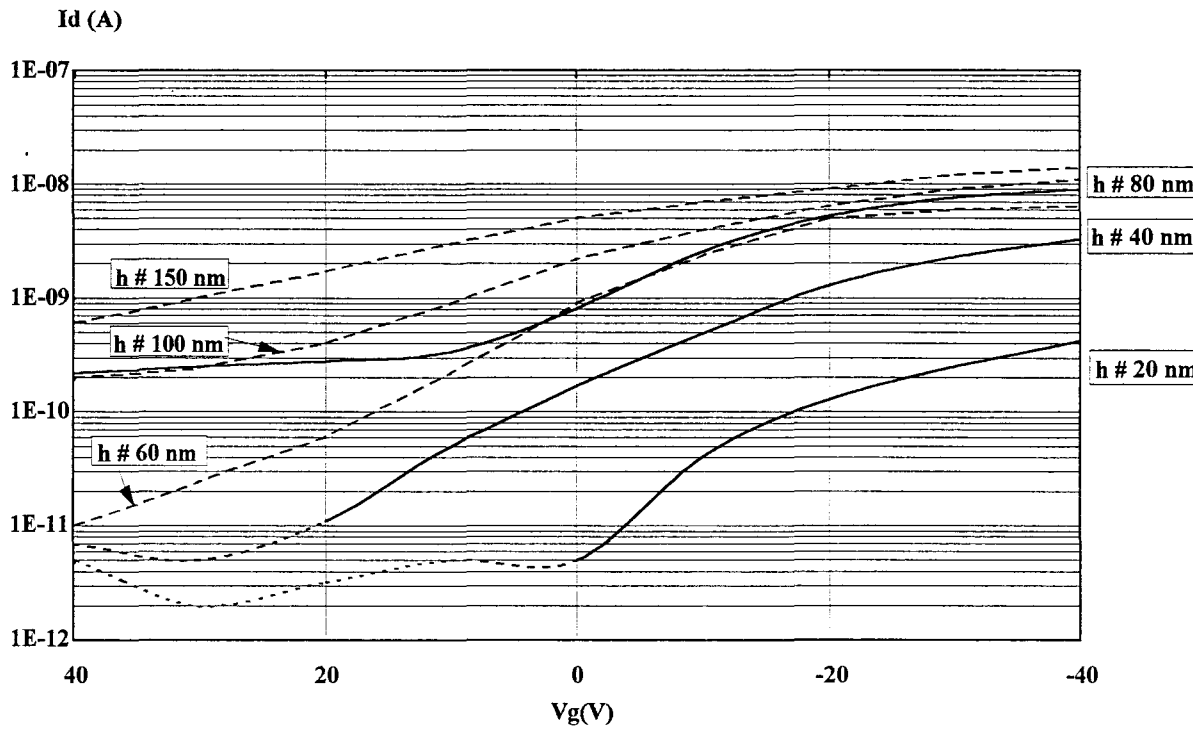


Figure II-10 : Caractéristiques Id-Vg pour deux séries d'épaisseurs à Vd=-20V

obtenues correspondent à des transistors MISFET à appauvrissement et à enrichissement à couche active dopée P :

- pour une tension de grille nulle, il apparaît un courant drain non négligeable ce qui montre une accumulation de trous (ou polarons +) à l'interface polymère conducteur-isolant,

- quand la grille est polarisée négativement, le courant de drain augmente indiquant une accumulation de trous plus importante à l'interface "semi-conducteur-isolant" (fonctionnement en enrichissement),

- quand Vg augmente positivement, le courant de drain diminue et devient très faible correspondant à une diminution de la densité de trous (fonctionnement en appauvrissement).

Sur la figure II-9, on constate que :

– à Vd=-40V, lorsque l'épaisseur passe de 150nm à 60nm, le courant diminue de 6.3nA à 2.6nA pour Vg=0V et de 20nA à 16nA pour Vg=-40V.

– la caractéristique pour Vg=20V et l'épaisseur 150nm est pratiquement superposée à celle pour Vg=0V et l'épaisseur 60nm.

Sur la figure II-10, le courant Ioff est nettement plus faible pour des épaisseurs inférieures à 80nm.

c) Discussion des résultats

Dans le tableau II-1, nous donnons les paramètres des transistors obtenus par les méthodes décrites au paragraphe I-2-1, pour les différentes épaisseurs. On peut remarquer que la mobilité, la tension de seuil et la conductivité (ou encore N_A) ne varient pas de façon significative avec l'épaisseur de la couche active déposée dans des conditions identiques.

Epaisseur de α6T	Mobilité ($cm^2/V.s$)	Tension de seuil (Vt)	Ion/Ioff	σ (S/cm)
60nm	$4.8.10^{-5}$	18	700	$3.4.10^{-7}$
100nm	4.10^{-5}	20	500	$3.4.10^{-7}$
150nm	3.10^{-5}	25	15	$3.4.10^{-7}$
20nm	-	-	100	-
40nm	-	-	500	-
80nm	-	-	50	-

***Tableau II-1** : Principales données sur les transistors en fonction de l'épaisseur.*

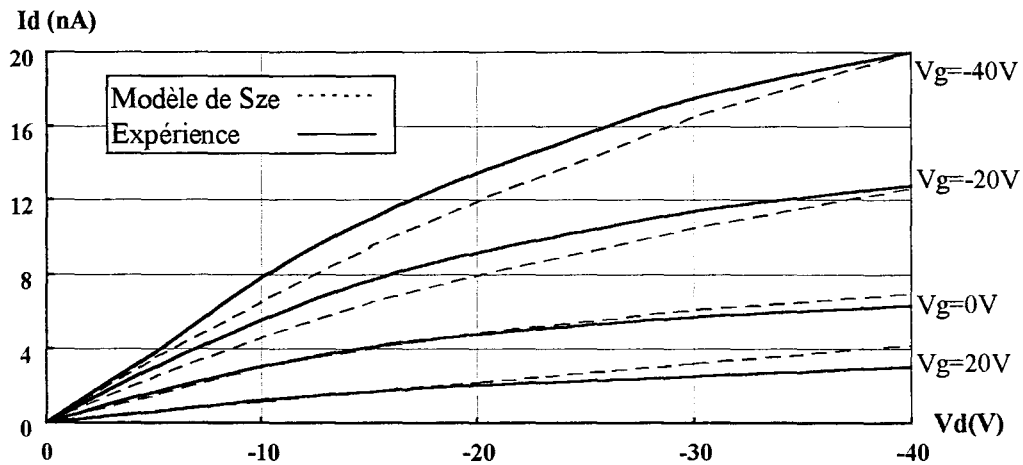


***Figure II-11:** Comparaison des caractéristiques théorie - expérience pour un transistor à base de α6T avec une couche active de 150nm d'épaisseur.*

La mobilité et la tension de seuil sont analogues à celles obtenues dans les publications pour les mêmes conditions de dépôt de α6T [5]. Nous verrons dans les paragraphes suivants que ces valeurs peuvent être améliorées. Par contre, les résultats montrent une nette amélioration du rapport Ion/Ioff qui passe de 15 (épaisseur de 150nm) à 700 (épaisseur de 60nm). Ceci est dû à la diminution importante du courant Ioff qui passe de 0.6nA à 10pA alors que Ion varie peu (environ 16-20nA) (cf Fig II-10). Toutefois, à très faible épaisseur (inférieure à 40nm), ce rapport diminue. En effet, le courant Ion chute fortement (un ordre de grandeur) alors que le courant Ioff devient indépendant de l'épaisseur (qq pA). Le comportement du courant Ioff peut s'expliquer en considérant l'existence d'une zone désertée à l'interface semi-conducteur/isolant côté grille-drain d'épaisseur Wd donnée par la relation suivante :

$$Wd = \frac{\varepsilon}{Ci}\left[\sqrt{\left(1+\frac{2Ci^2Vg}{qN_A\varepsilon}\right)}-1\right]$$

ε : permittivité de l'isolant.

N_A : densité de charge du α6T.

C_i: capacité surfacique de l'isolant.

Nous voyons que l'épaisseur de la zone désertée augmente avec Vg. Elle peut éventuellement atteindre l'épaisseur de la couche active lorsque celle-ci est faible. Dans ce cas, le courant Ioff atteint sa valeur limite.

d) Validité du modèle de Sze

Pour cela, nous avons developpé un logiciel utilisant les relations de Sze avec les paramètres mobilité, tension de seuil et conductivité. Le meilleur accord entre les courbes théoriques et les courbes expérimentales a été obtenu pour les valeurs suivantes : Vt=20V, $\mu=3.5.10^{-5}cm^2/Vs$ et $\sigma=3.2.10^{-7}cm^2/Vs$, valeurs très voisines des données expérimentales du tableau II-1. Ces résultats montrent qu'il est possible d'utiliser le modèle de Sze pour interpréter les propriétés électriques des transistors organiques.

e) Conclusion

Une épaisseur de 50nm semble un bon compromis pour avoir un bon rapport Ion/Ioff.

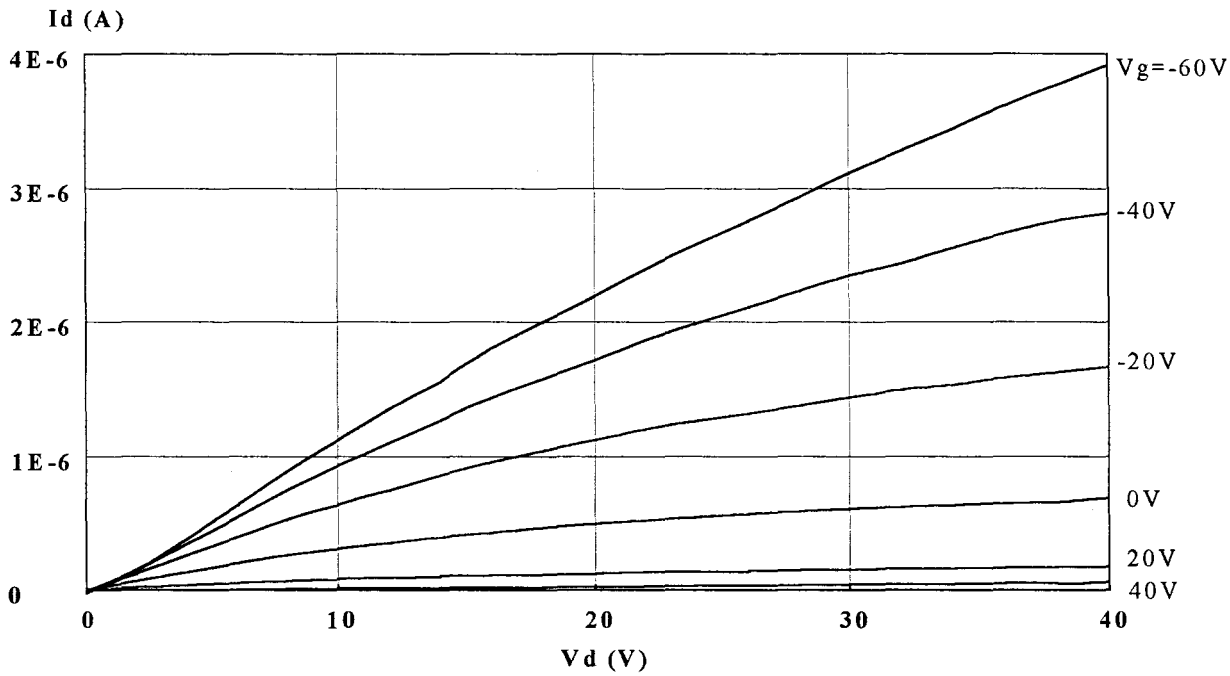


***Figure II-12** : Caractéristiques Id-Vd pour un transistor avec une couche active déposée à 140°C et de dimensions W x Lg =110 x 20µm*

II-2-1-2 Etude de l'influence de la température du substrat lors du dépôt de la couche active

Dans la littérature [5,7], des travaux ont montré que les propriétés de transport électrique étaient fortement corrélées à l'orientation des chaînes. Pour améliorer cette orientation, on peut chauffer le substrat [6]. Une étude entre un oligothiophène non substitué et un oligothiophène substitué en bout de chaîne (α,ω-DH6T) a montré que, pour ce dernier, la mobilité est améliorée de deux ordres de grandeur. Dans le cas de l'oligothiophène substitué, les chaînes s'orientent perpendiculairement au substrat. Cette orientation favorise le recouvrement des orbitales π et conduit à une mobilité plus importante.

a) Transistors étudiés

- structure coplanaire inversée,
- isolant SiO_2 de 50nm d'épaisseur,
- contacts source et drain en or réalisés avec le masque 2 (cf Fig II-4) ; WxLg=110µmx5µm ; e=80nm.
- dépôt de la couche active par évaporation sous vide (h=50nm).

⇒ influence de la température du substrat, variable entre l 'ambiante et 140°C, lors du dépôt de la couche active.

b) Adaptation du dispositif d'évaporation

Pour déposer le sexithiophène sur substrat chauffé, il a fallu adapter le porte-substrat dans le bâti d'évaporation Balzers. Ce nouveau porte-substrat circulaire, situé à 20 cm du creuset, peut accueillir des plaquettes de 2 pouces qui est la dimension maximale pour le masqueur électronique de la centrale de technologie. Il comporte une sonde (type Pt 100) et deux résistances chauffantes (150 W, 1.6 A). Les fils d'accès des résistances sont protégés par des gaines en Kapton pour éviter tout court-circuit. L'ensemble sonde-résistance est piloté par une régulation de température de type Eurotherm calibrée jusqu'à 150°C.

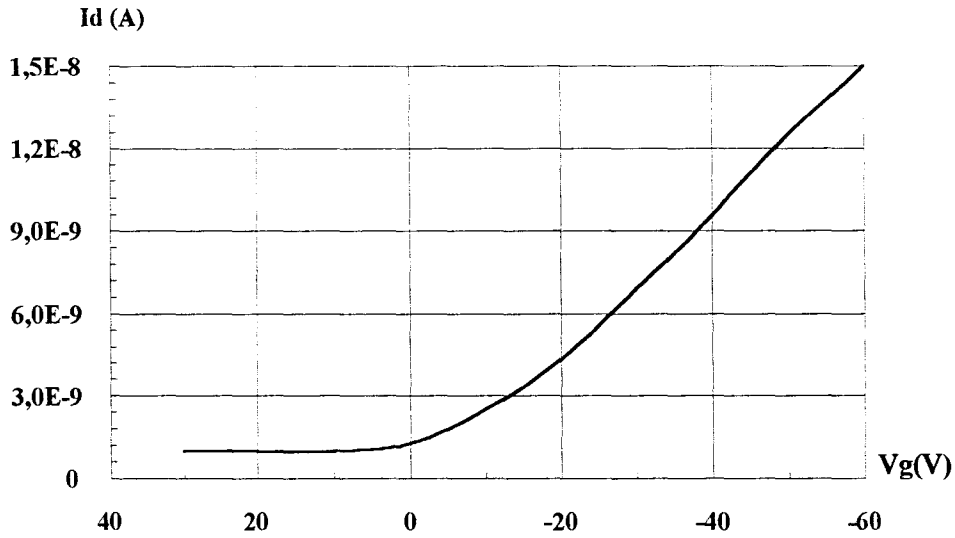


Figure II-13a: *Id-Vg pour un transistor (WxLg=110µmx5µm) ayant une couche active déposée à température ambiante pour Vd=-40V.*

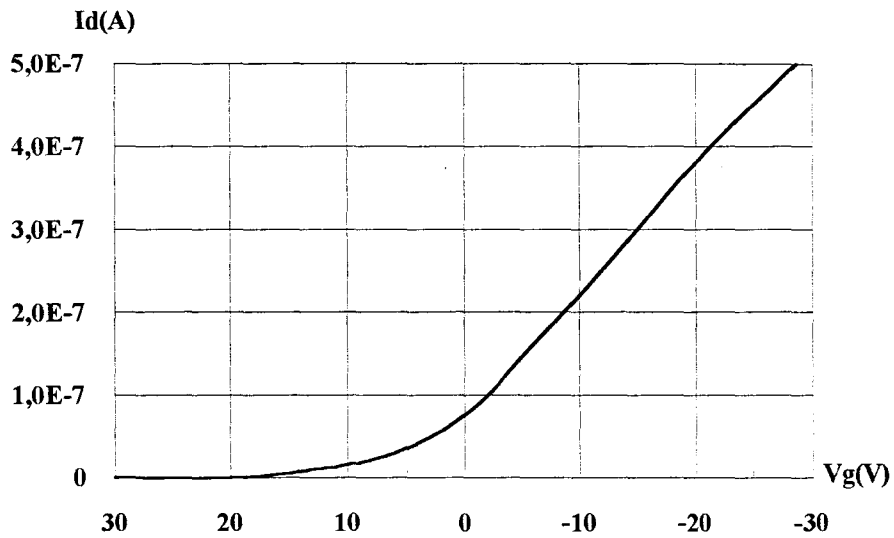


Figure II-13b *: Id-Vg pour un transistor (WxLg=110µmx5µm) ayant une couche active déposée à 100°C pour Vd=-40V.*

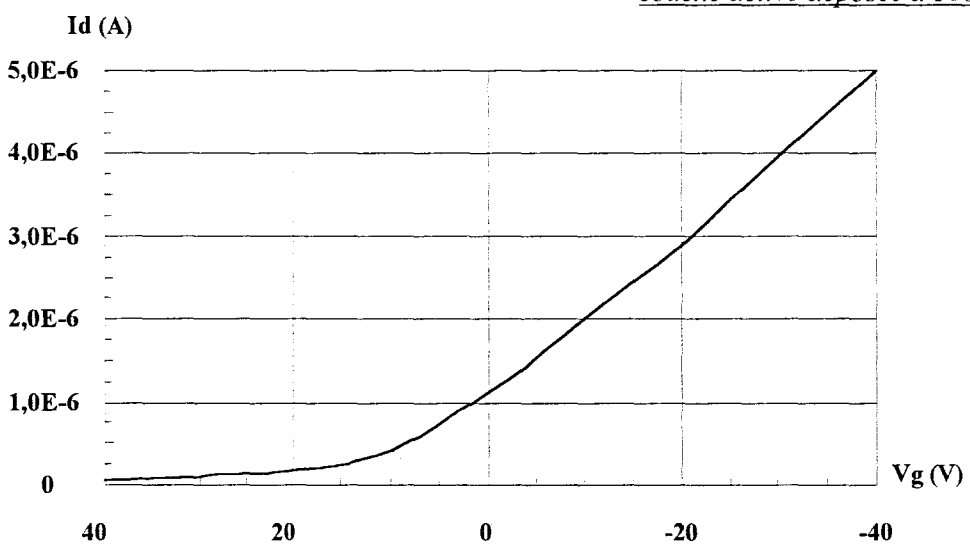


Figure II-13c *: Id-Vg pour un transistor (WxLg=110µmx10µm) ayant une couche active déposée à 140°C pour Vd=-60V.*

c) Résultats et discussion

Sur la figure II-12, on donne les caractéristiques Id-Vd pour un transistor avec une couche active de α6T déposée à 140°C. Le courant est nettement plus important que pour celui du transistor de la figure II-9 qui présente pourtant une longueur de grille deux fois plus faible.

Sur les figures II-13 (a,b,c), on montre respectivement l'évolution de Id-Vg pour un transistor avec une couche déposée à l'ambiante, à 100°C et à 140°C. Les courants augmentent fortement avec la température. De ces courbes, nous calculons la mobilité. On observe une très nette amélioration de celle-ci en déposant le matériau α6T sur substrat chauffé (figure II-14) : on passe de 2.10^{-5} $cm^2/V.s$ à $1,1.10^{-2}$ $cm^2/V.s$.

Des résultats analogues ont été observés dans la littérature avec le α6T :

- au LMM de Thiais [6], une amélioration de la mobilité qui passe de 9.10^{-3} $cm^2/V.s$ à une température de 190°C à $2,5.10^{-2}$ $cm^2/V.s$ à 280°C,
- au laboratoire Bell-labs, une mobilité similaire ($10^{-2}cm^2/V.s$) pour une température de 150°C [8].

Pour expliquer cette augmentation de la mobilité, il était intéressant d'étudier les films évaporés au microscope à balayage électronique ("MEB"). On observe effectivement une modification de la morphologie suivant la température de dépôt. A la température ambiante (figure II-15a), le film présente une surface uniforme avec des grains plus ou moins éloignés les uns des autres. Pour une température de dépôt de 140°C, la morphologie du film est très différente (figure II-15b). On observe des cristallites d'environ 200nm x 20nm connectées les unes aux autres donnant un réseau sur toute la surface du film. Ceci explique l'amélioration des mobilités mesurées. La réalisation d'un transistor sur une seule de ces cristallites permettrait de déterminer la mobilité intrinsèque d'un cristal organique de polymère conducteur en s'affranchissant, entre autres, d'éventuels problèmes de joints de grain.

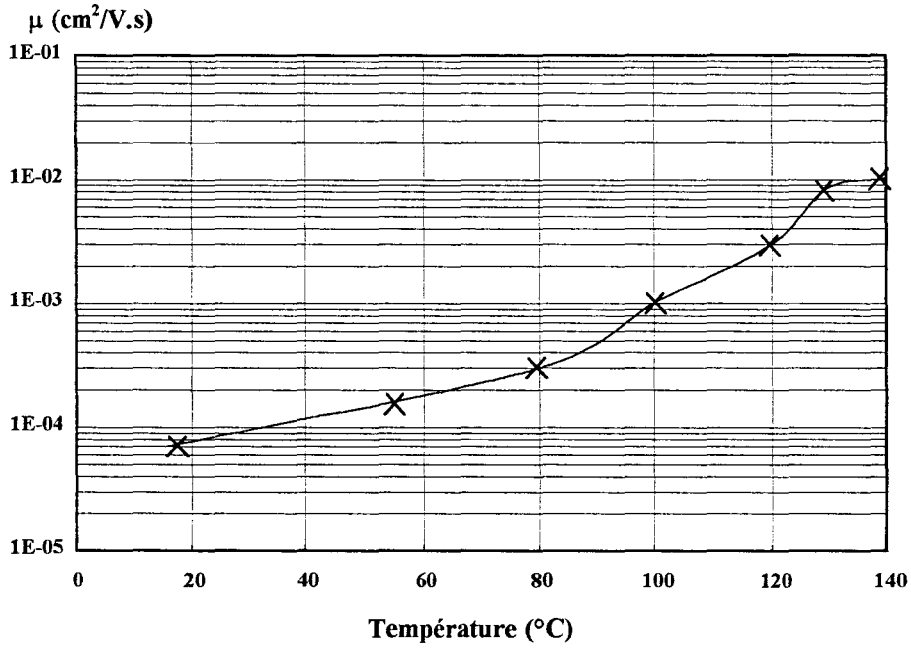


***Figure II-14** : Evolution de la mobilité en fonction de la température de chauffage du substrat.*

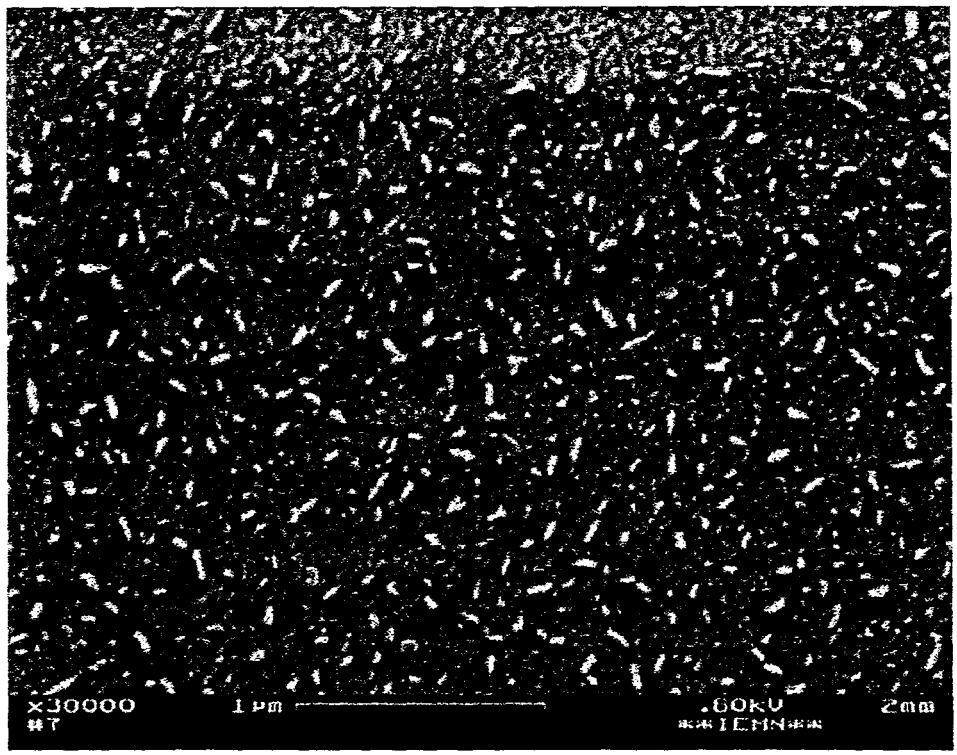


Figure II-15a : Vue au MEB d'un film de 50 nm de α6T déposé à température ambiante. (µ # 10^{-5} cm²/V.s)

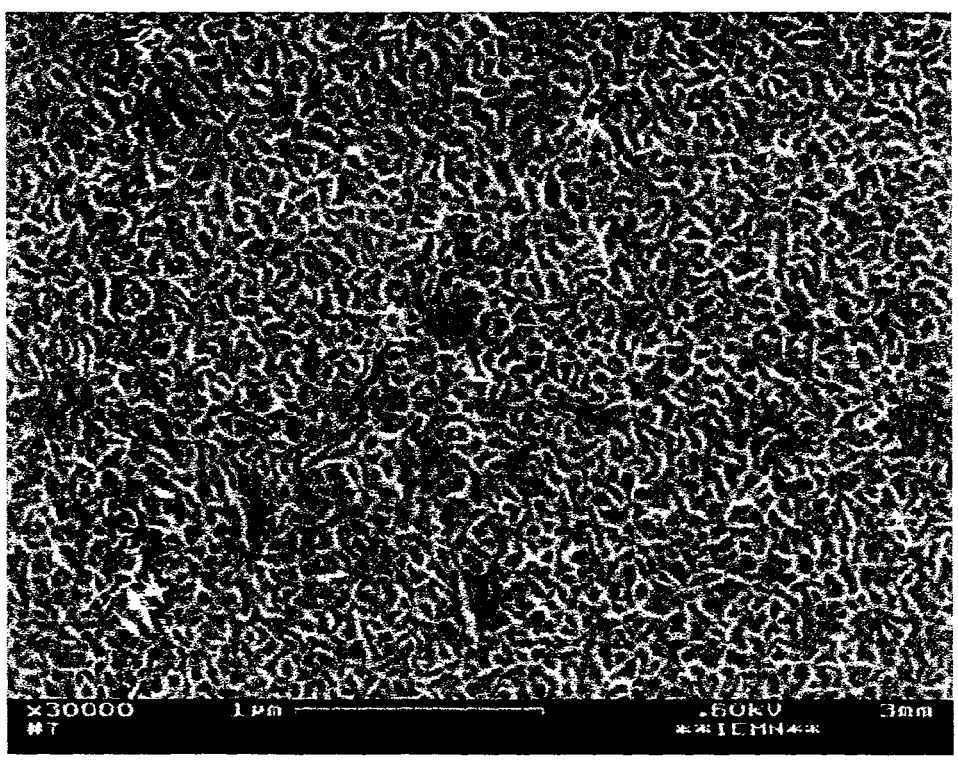


Figure II-15b : Vue au MEB d'un film de 50 nm de α6T déposé à 140°C (µ#10^{-2}cm²/V.s)

Dans la littérature, il a été observé le même phénomène par Servet et al [6] sur le α6T. Un réseau de cristallites de même aspect apparaît pour une température du substrat de 290°C. Les écarts de température peuvent s'expliquer par des différences dans les conditions expérimentales : nature de α6T, vitesse de dépôt, distance creuset - cible,...

d) Conclusion

Un chauffage du substrat est nécessaire pour la réalisation de transistors performants. Dans la suite du travail, le dépôt de la couche active a été effectué soit à température ambiante soit à 80°C seulement pour plusieurs transistors réalisés avant cette étude et à 140°C pour les transistors les plus récents. A cette température, dans nos conditions expérimentales, nous atteignons une mobilité de 10^{-2} $cm^2/V.s$ avec le α6T.

II-2-1-3 Etude du recuit de la couche active

L'effet d'un traitement thermique sur les MISFET à couche active polythiophène a montré des résultats contradictoires. Dans le cas du poly-méthylthiophène, synthétisé électrochimiquement, le courant de canal (Id) augmente après recuit [9] alors que dans le cas du polyhexylthiophène et de l'α6T, le courant diminue [4,10].

Dans cette étude, on s'intéresse à l'effet d'un recuit sur les caractéristiques électriques de nos transistors.

a) Transistors étudiés

- structure coplanaire inversée,
- isolant SiO_2 de 250nm d'épaisseur,
- contacts source et drain en platine réalisés avec le masque 1 (cf Fig II-4) ; WxLg=100μmx8.2μm ; e=80nm.
- couche active d'épaisseur 50nm évaporée sous vide à température ambiante,

⇒ recuit de la couche active sous azote, en étuve, pour des températures allant de l'ambiante à 190°C.

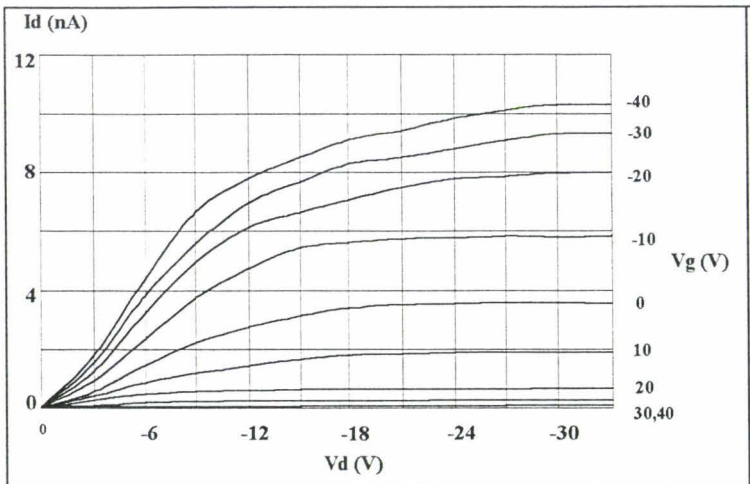


Figure II-16 *: Caractéristiques Id-Vd pour un transistor n'ayant subi aucun recuit.*

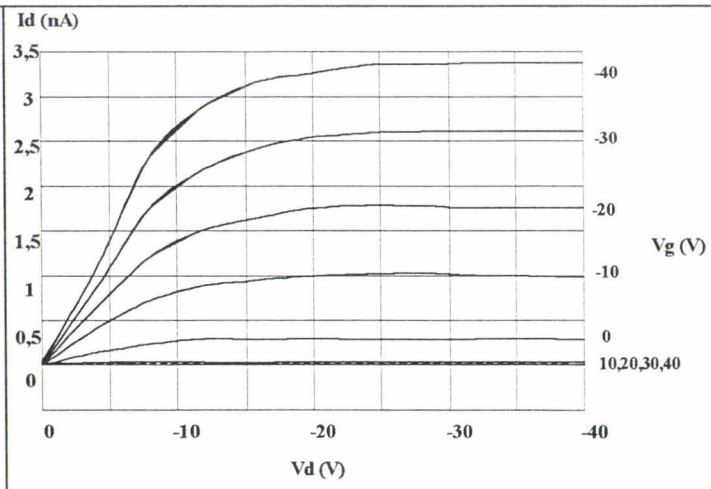


Figure II-17 *: Caractéristiques Id-Vd pour un transistor ayant subi un recuit de 130°C sous azote.*

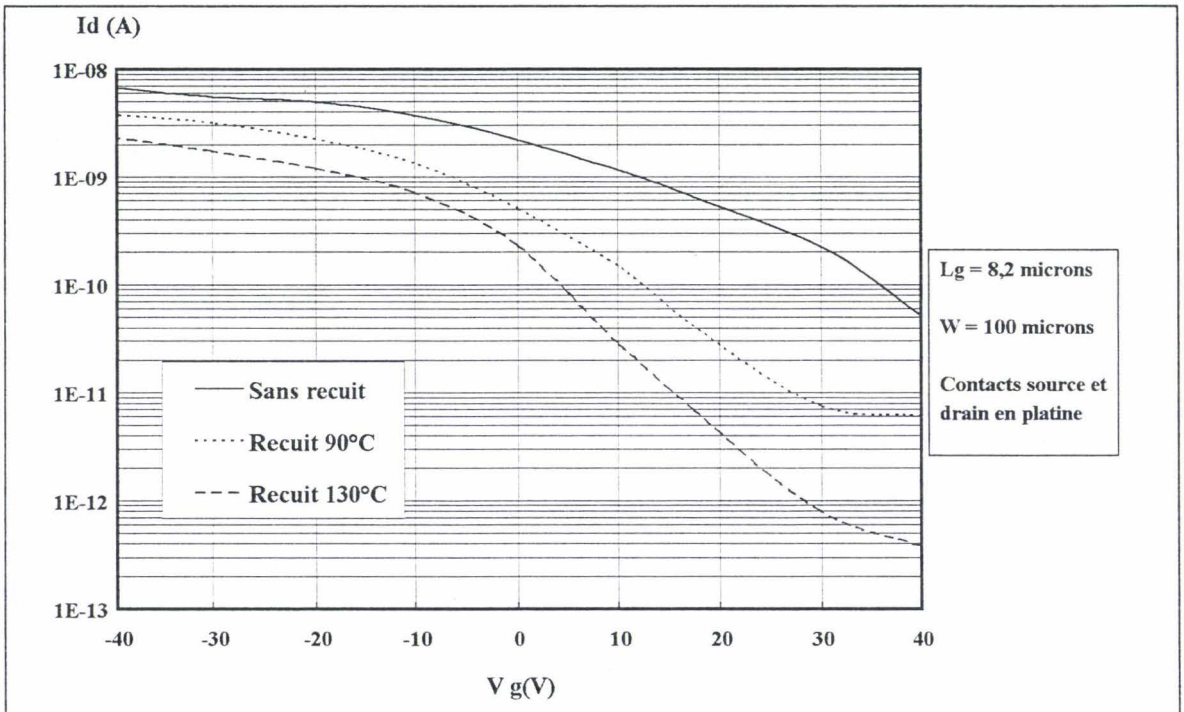


Figure II-18 *:Caractéristiques Id-Vg en fonction de la température de recuit.*

b) Résultats et discussion

Sur les figures II-16 et II-17, on montre l'évolution des caractéristiques Id-Vd pour un transistor α6T sans recuit et avec recuit à 130°C pendant une heure.
Ces courbes indiquent :

- une chute du courant de saturation qui passe de 10.5 nA à 3.4 nA (rapport 3) pour Vg=-40V et Vd=-30V,
- à tension de grille nulle, le courant passe de 3.5 nA à 0.25 nA (rapport 14).

Une étude des caractéristiques Id-Vg (figure II-18), à tension fixe Vd=-8V, pour les températures de recuit de l'ambiante, 90°C et 130°C, montre une nette amélioration du rapport Ion/Ioff qui passe de 10^2 à $10^{3.5}$. Ceci est essentiellement dû à la diminution du courant Ioff. On observe aussi une amélioration de la tension de seuil (# 35 V à 10V) et de la pente sous le seuil (30V/dec à 12 V/dec). La mobilité varie peu : de $4{,}5.10^{-5}$ $cm^2/V.s$ pour le transistor sans recuit à 3.10^{-5} $cm^2/V.s$ pour celui avec recuit.

Cette chute du courant est probablement liée à la migration des impuretés du film à la surface lors du recuit. X.Lu l'interprète par un dédopage du film [10]. Par contre en augmentant le temps de recuit (>2 heures) à 130°C, on observe une dégradation irréversible du film.

c) Conclusion

Pour le sexithiophène, un recuit de 130°C sous azote pendant une heure est nécessaire pour améliorer nettement le rapport Ion/Ioff suite à une diminution du courant Ioff. Au dessus de cette température, le sexithiophène se dégrade.

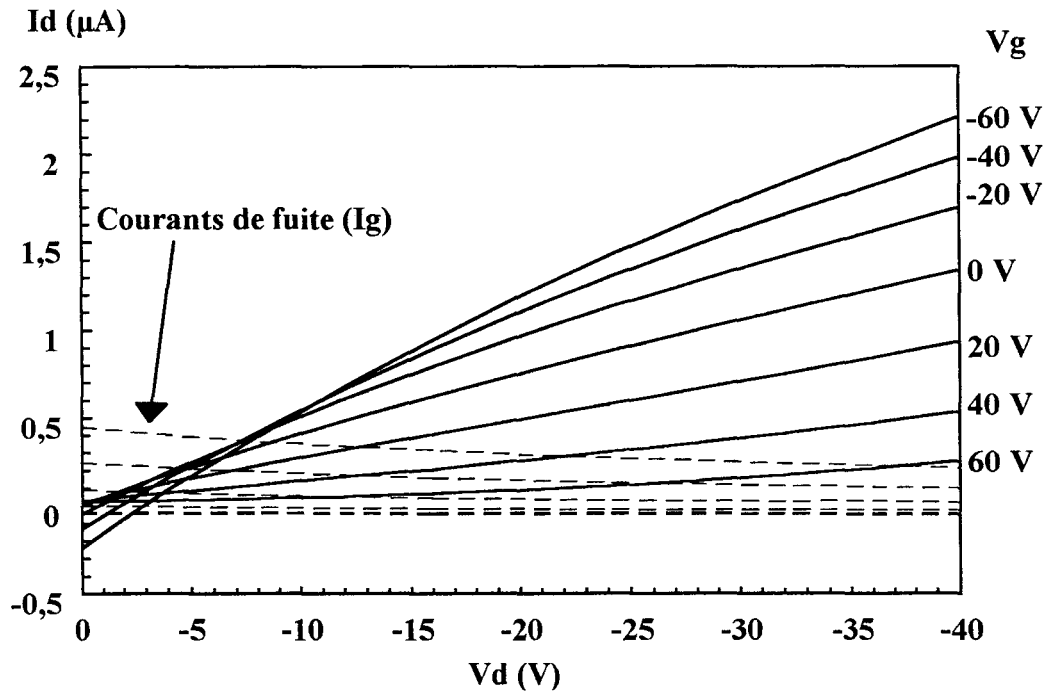


Figure II-19a : *Caractéristiques Id-Vd d'un transistor (structure empilée inversée) sans isolation entre les composants et de géométrie WxLg = 5µmx110µm*

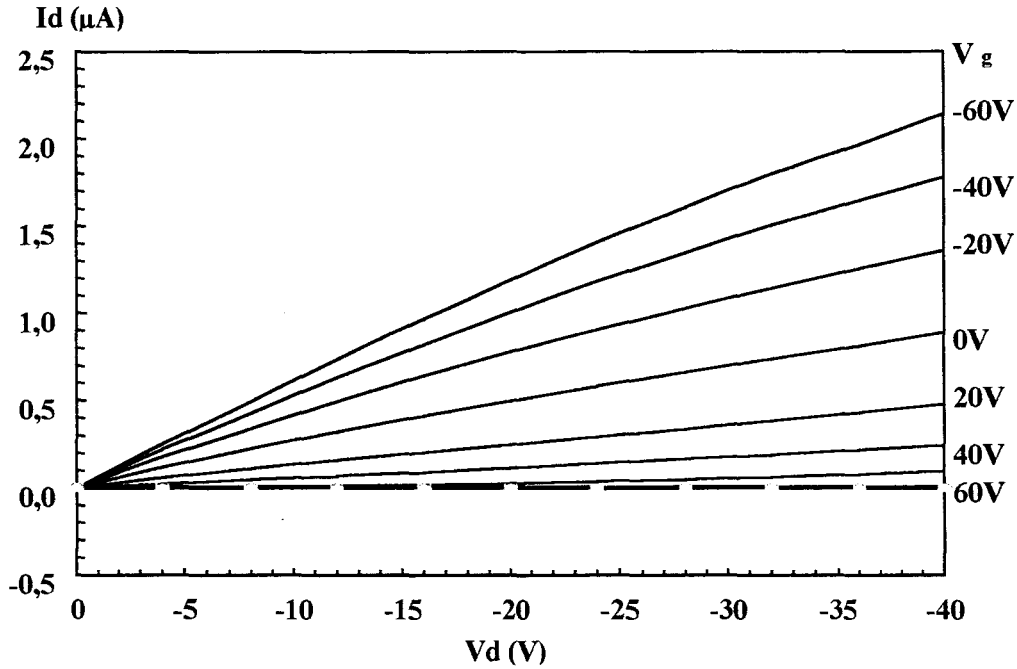


Figure II-19b : *Caractéristiques Id-Vd d'un transistor (structure empilée inversée) isolé par "lift-off" et de géométrie WxLg= 5µmx110µm*

II-2-1-4 Conclusion sur la couche active

Notre étude sur la couche active conduit aux conditions suivantes pour optimiser les performances des transistors à effet de champ :

- une épaisseur de la couche active autour de 50nm,
- un dépôt de la couche active sous vide sur substrat chauffé à 140°C,
- un recuit à 130°C pendant une heure dans le cas du α6T.

II-2-2 Etude de l'isolation des transistors

Le dépôt de la couche active est généralement effectué sur toute la surface de la plaquette. Pour de faibles tensions Vd, il s'ensuit un courant de fuite important visible sur les caractéristiques Id-Vd à faibles tensions Vd [12]. Pour remédier à cet inconvénient, on propose d'isoler les composants les uns par rapport aux autres à l'aide de trois procédés "nouveaux" pour les polymères conducteurs : l'isolation par "lift-off" du polymère, l'isolation par gravure sèche et l'isolation par gravure humide. Signalons que seule une partie des transistors de la plaquette sont isolés, les autres servant de témoins.

II-2-2-1 Isolation des composants par la technique du lift-off

Pour délimiter la couche active du transistor, on utilise la technique du "lift-off" comme méthode de dépôt. Celle-ci est généralement utilisée pour les dépôts métalliques sur les semi-conducteurs inorganiques.

a) Transistors étudiés

- structure coplanaire inversée ou empilée inversée.
- isolant SiO_2 de 250nm d'épaisseur.
- contacts source et drain en or réalisés avec le masque 2 (cf Fig II-5) ; WxLg =110x5µm ; e=80nm.
- dépôt de la couche active par évaporation sous vide sur substrat chauffé à 80°C et de 50nm d'épaisseur.

  ⇒ paramètre étudié : isolation de la couche active.

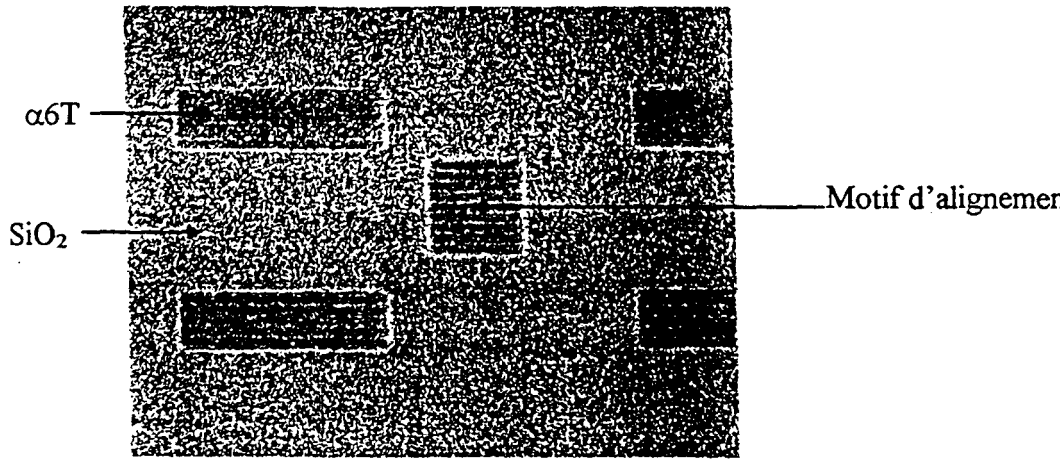


Photo II-1 : Zones de sexithiophène sur SiO_2 après "lift-off".

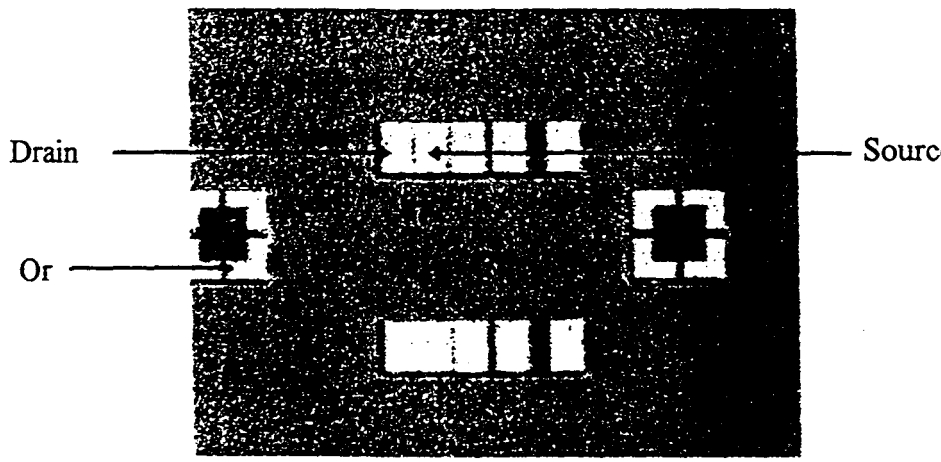


Photo II-2 : Transistors de structure empilée inversée .

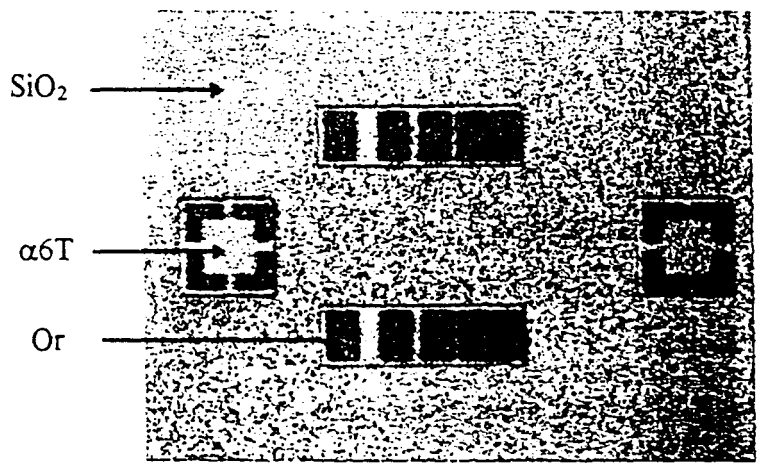


Photo II-3 : Transistors de structure coplanaire inversée.

b) Technique d'isolation du transistor

Pour isoler le transistor, on traite par "lift-off" le sexithiophène pour réaliser des zones rectangulaires. Cela implique une étape supplémentaire par rapport à la réalisation des transistors décrite au paragraphe II-1-2. Celle-ci se décompose en trois phases :

- phase 1 : dépôt à la tournette d'une résine optique (Hoescht 52-14)* sur l'oxyde de silicium, insolation à travers le masque 2 puis révélation.
- phase 2 : évaporation du α6T sur la plaquette résinée (chauffée à 80°C).
- phase 3 : dissolution de la résine par trempage dans l'acétone laissant apparaître des zones actives rectangulaires de α6T (photo II-1).

Cette méthode est valable pour les deux types de structures empilée inversée (photo II-2) et coplanaire inversée (photo II-3). La différence est liée au dépôt des contacts drain-source qui est effectué avant ou après l'évaporation du α6T.

c) Résultats et discussion

On donne respectivement figures II-19a et II-19b les caractéristiques Id-Vd de transistors réalisés sans et avec isolation.

La comparaison de ces deux caractéristiques électriques montrent :
- une disparition totale des courants de fuite. Il ne reste alors que le courant de fuite par l'isolant de grille (quelques picoampères),
- des courants de drain peu modifiés,
- une mobilité identique pour les deux transistors (# 5.10^{-3} $cm^2/V.s$),

La couche active semble donc non affectée par les étapes technologiques en particulier par le traitement à l'acétone.

* La résine Shipley ne convient pas car elle dissout le film de sexithiophène.

II-2-2-2 Isolation des composants par gravure sèche

La méthode consiste à attaquer le α6T à l'aide d'un plasma (gravure GIR : Gravure Ionique Réactive). Les parties à conserver sont protégées préalablement par de la résine optique. Elle comprend trois phases :

- phase 1 : évaporation du α6T sur la plaquette chauffée à 80°C.
- phase 2 : dépôt à la tournette d'une résine optique (Hoescht 52-14) sur le film de sexithiophène, insolation à travers le masque 2 puis révélation.
- phase 2 : gravure par plasma (O_2) dans le bâti GIR dont les paramètres typiques sont : flux de gaz 50 sccm, puissance 50 W, durée de l'attaque 8mn.
- phase 3 : dissolution de la résine par trempage à l'acétone laissant apparaître des zones rectangulaires de α6T.

Cette méthode d'isolation permet également de réaliser les deux types de structure (coplanaire et empilée inversée).

Les caractéristiques Id-Vd relevées sur ces transistors montrent une disparition des courants de fuite comme dans le cas du lift-off. Cette méthode permet d'isoler les composants quand l'isolant de grille ne supporte pas de résinage (cas de surface hydrophobe).

II-2-2-3 Isolation des composants par gravure humide

Cette méthode est analogue à la précédente sauf pour la gravure du film (phase 3). L'attaque du film au lieu d'être effectué par plasma est réalisée à l'aide d'une solution de chloroforme.

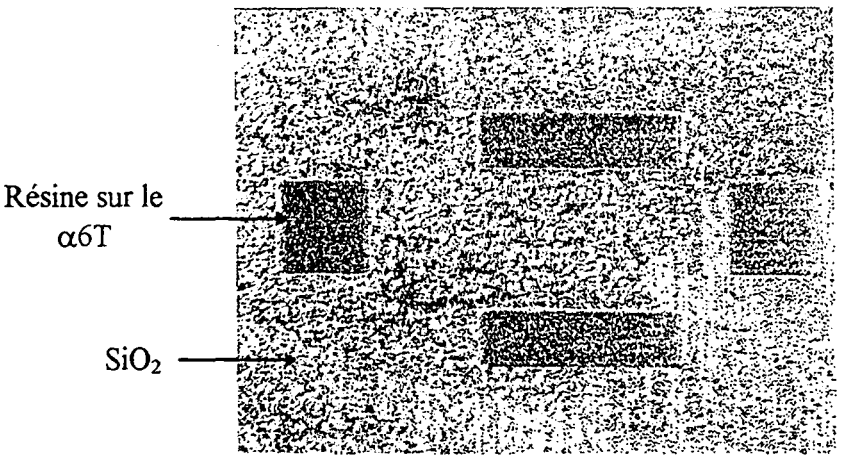


Photo II-4 : Film de sexithiophène sur SiO_2 après 5mn de gravure au chloroforme.

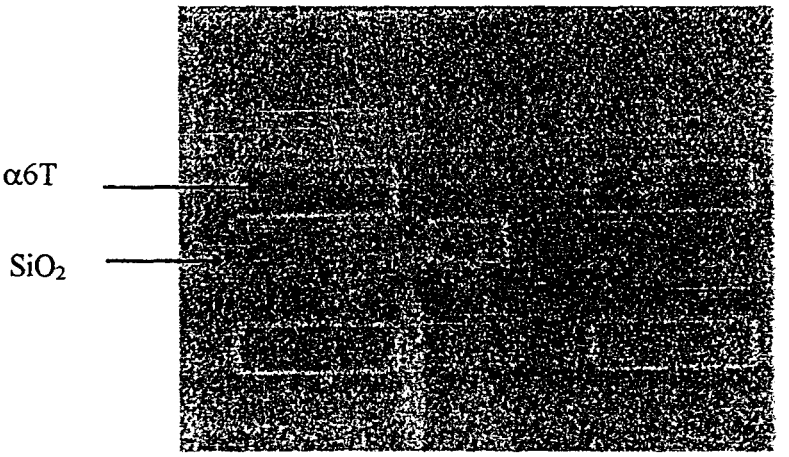


Photo II-5 : Film après gravure (10mn) et dissolution de la résine.

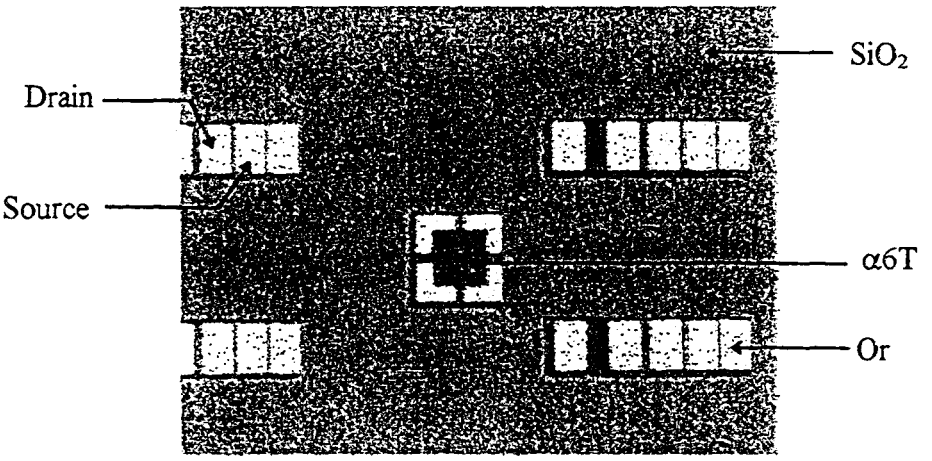


Photo II-6 : Transistors de structure empilée inversée isolé par gravure humide

Cette gravure est originale car seule les zones de α6T recouvertes de résine sont éliminées par le chloroforme. La gravure du film est obtenue après 10mn comme le montrent les photos II-4 et II-5.

On peut encore une fois réaliser les deux types de structure de transistors. Dans le cas de la structure empilée inversée, les contacts source et drain sont réalisés par "lift-off" d'or sur les zones gravées de α6T (photo II-6).

Les caractéristiques Id-Vd d'un transistor non isolé et d'un transistor isolé par gravure humide sont analogues à celles des figures II-19a et II-19b. L'inconvénient de cette méthode est qu'un trempage trop long dans le chloroforme attaque le film de sexithiophène non recouvert de résine et dégrade les performances électriques (diminution de Id).

II-2-2-4 Influence du trempage dans l'acétone du film de α6T

Dans les trois procédés (''lift-off'', gravure sèche et humide) développés pour l'isolation des transistors, des étapes technologiques font appel à des trempages dans l'acétone pour dissoudre la résine optique. Pour voir les effets de ce solvant sur le film de α6T, on analyse celui-ci avant et après trempage par la technique de spectroscopie infrarouge (FTIR).

Une première mesure réalisée sur le film juste après évaporation sous vide de l'oligomère donne le spectre (1) de la figure II-20. La courbe est donnée en deux parties : l'une de 770.8 à 2170 cm^{-1}, l'autre de 2157.1 à 3597 cm^{-1} pour les abscisses et des unités arbitraires pour ordonnées. Une seconde mesure spectre (2) de la figure II-20 est ensuite effectuée sur le film qui a été placé dans un bain d'acétone sous ultra-sons pendant 15mn. Ce traitement correspond à l'étape de résinage dans la réalisation des transistors.

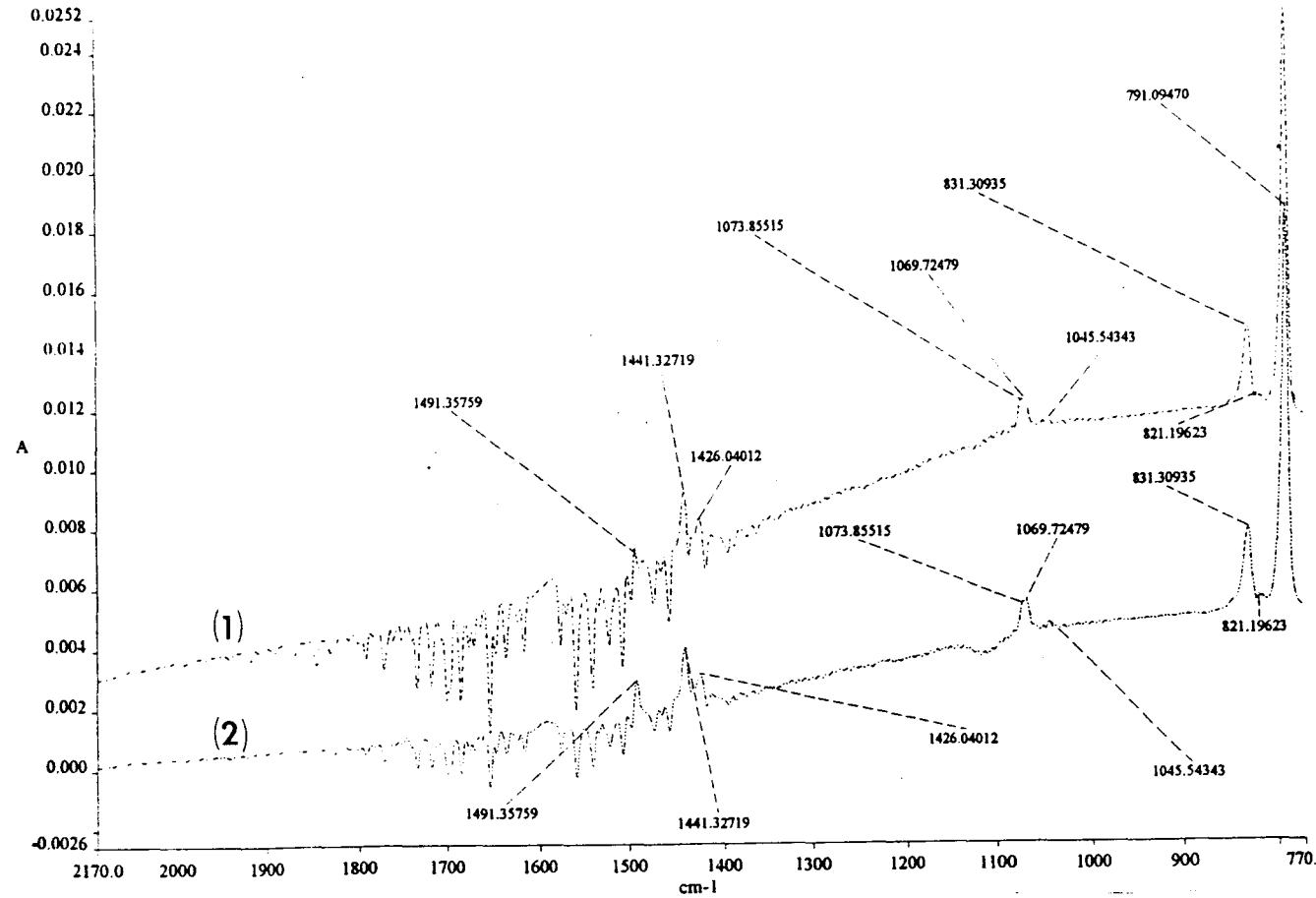


Figure II-20 : *Spectre du film de 6T avant (1) et après (2) traitement à l'acétone.*

La comparaison de ces spectres (1 et 2) indique qu'il n'y a pas de modification notable, en particulier on retrouve les modes des liaisons suivantes :

- C=C : 1491 , 1441 et 1426 cm^{-1},
- C-H : 1045 cm^{-1},
- C-H : 3105, 3076, 3062 et 3046 cm^{-1},
- C-S : 831 et 820 cm^{-1}.

Ces résultats montrent qu'il n'y a pas de modification de la structure moléculaire du α6T. Néanmoins on ne peut affirmer qu'il n'y a pas de dissolution partielle du α6T.

II-2-2-5 Conclusion

L'isolation des transistors est intéressante pour éliminer les courants de fuite. Nous avons montré la faisabilité de trois méthodes différentes. Nous avons retenu la méthode du "lift-off" plus facile à mettre en oeuvre parce qu'elle limite le nombre d'étapes.

II-2-3 Etudes des contacts source et drain

Le contact métal semi-conducteur peut être de deux types : ohmique ou redresseur. La nature du contact est déterminée par le travail de sortie du métal (Φm) et le travail de sortie du semi-conducteur (Φs). Dans le cas des semi-conducteurs organiques, on a dans la majorité des cas un semi-conducteur de type P.

Nous étudions tout d'abord l'influence de la nature des contacts puis celle de la structure sur les caractéristiques électriques.

II-2-3-1 Etude de la nature des contacts source et drain

Dans cette partie, nous passons en revue les différents métaux possibles en tenant compte de leur travail de sortie et du diagramme de bande d'énergie du sexithiophène. Deux configurations sont possibles :

- l'une correspondant à un contact ohmique (cf Fig II-21),
- l'autre à un contact redresseur (cf Fig II-22).

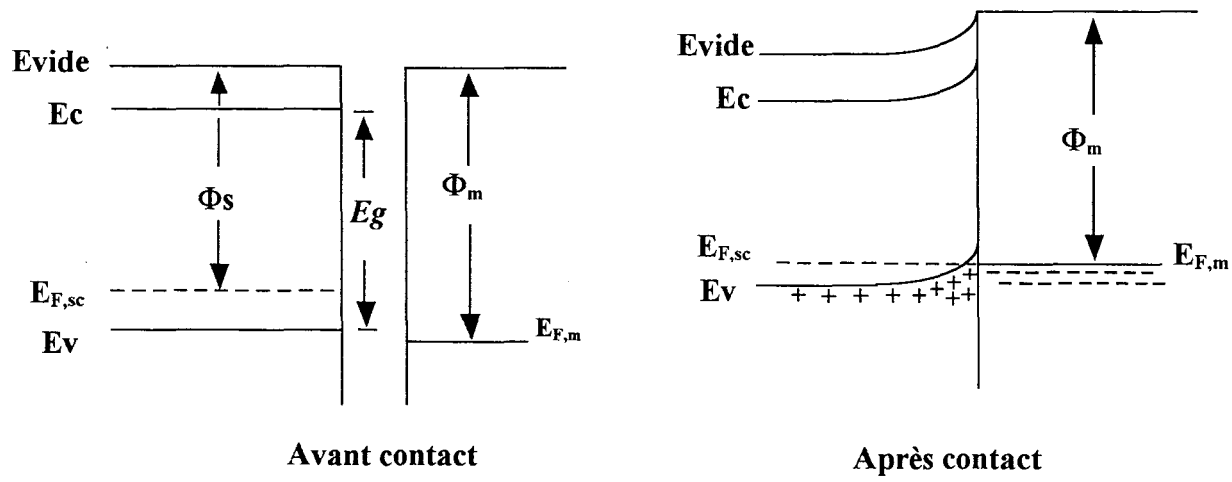


Figure II-21 : Schéma énergétique d'un contact ohmique dans le cas d'un semi-conducteur de type P

Dans le cas d'un contact ohmique, les électrons du semi-conducteur diffusent vers le métal jusqu'à alignement des niveaux de Fermi. Il apparaît des zones de charges d'espace négative dans le métal, positive dans le semi-conducteur correspondant respectivement à des accumulations d'électrons et de trous à l'interface. Lorsqu'on polarise cette structure, l'arrivée ou le départ d'un trou dans le semi-conducteur est immédiatement compensée par l'arrivée ou le départ d'un électron. Le courant circule librement dans les deux sens. Le contact est ohmique.

Dans le cas d'un contact redresseur (fig II-22a), les électrons du métal s'écoulent dans le semi-conducteur et se recombinent avec les trous créant ainsi une zone désertée dûe aux impuretés ionisées dont la charge n'est plus compensée. Cette zone de largeur Wd s'étend assez profondément dans le semi-conducteur car la concentration N_A des accepteurs est faible devant celle des électrons du métal (cf II-2-1-1).

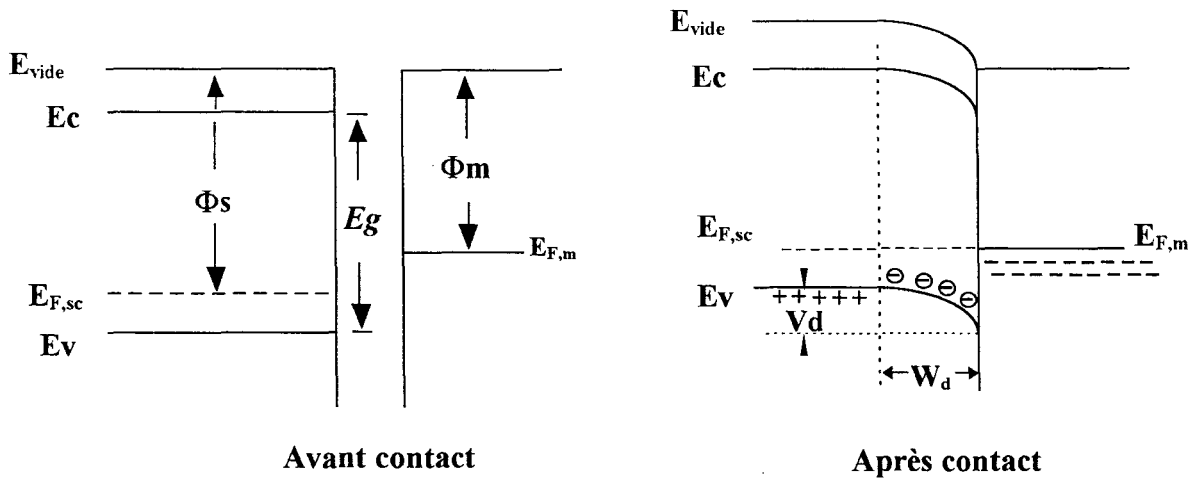


Figure II-22a : Schéma énergétique d'un contact redresseur dans le cas d'un semi-conducteur de type P

Lorsqu'on applique une tension positive sur le semi-conducteur (fig II-22b), la barrière Vd que doivent franchir les trous pour passer dans le métal est réduite. Un courant de trous (porteurs majoritaires) circule librement du semi-conducteur vers le métal. Le contact redresseur est polarisé en direct.

En polarisation inverse (tension négative sur le semi-conducteur), on augmente la barrière Vd et la largeur de la zone désertée Wd. Le courant devient très faible : il s'agit d'un courant de porteurs minoritaires (électrons) du semi-conducteur vers le métal.

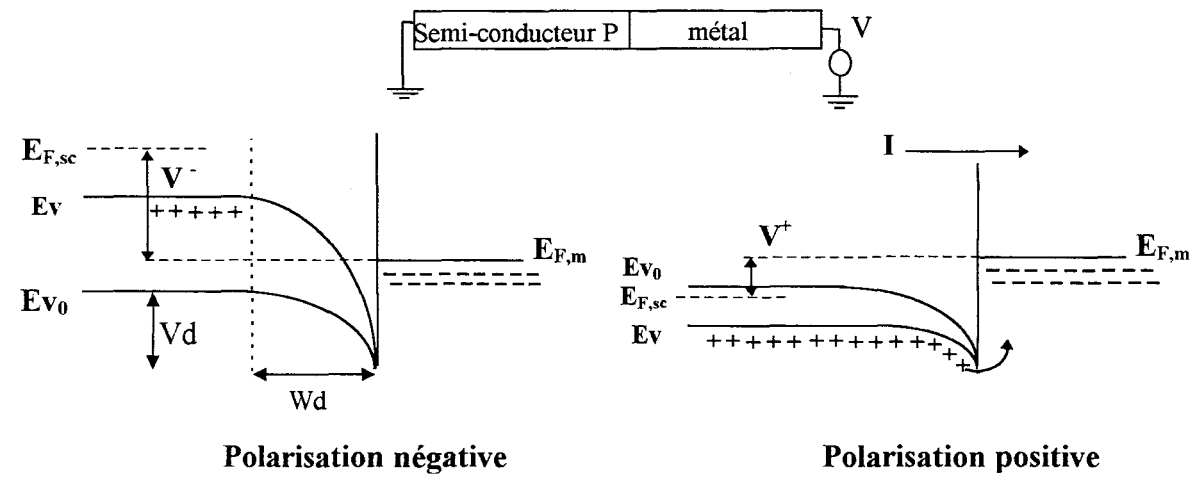


Figure II-22b : Schéma énergétique d'un contact métal-semiconducteur sous polarisation négative et positive

a) Transistors étudiés

- structure coplanaire inversée.

- isolant SiO_2 de 250nm d'épaisseur,
- contacts source et drain réalisés avec le masque 1 (cf Fig II-4) ; WxLg =110x8.2µm ; e=80nm.
- dépôt de la couche active par évaporation sous vide sur substrat chauffé à température ambiante et de 50nm d'épaisseur.

⇒ paramètre étudié : nature du métal.

b) Résultats et discussion

Avec les métaux de faible travail de sortie comme le magnésium (Φm=3.6eV), l'aluminium (Φm=4.2eV), l'indium (Φm=4.2eV) et le titane (Φm=4.2eV), nous n'obtenons aucun courant (pour des tensions drain-source jusqu'à 90V) comme le prévoit les diagrammes énergétiques précédents. En effet, nous avons deux contacts Schottky avec l'un toujours polarisé en inverse (par exemple, la structure Mg-α6T-Mg entre source et drain).

Le contact est ohmique quand le travail de sortie du métal est proche du travail de sortie du sexithiophène (HOMO=5.2eV) comme pour l'or (Φm=5.1eV) et le platine (Φm=5.6eV). Nous avons précédemment montré des caractéristiques de transistors réalisés à partir de contacts source et drain en or et platine. Le platine est peu cité dans la littérature. Dans ce travail, nous l'avons peu utilisé. En effet, il réagit avec la résine et le solvant (acétone) entraînant la disparition du sexithiphène lors du dépôt par "lift-off".

II-2-3-2 Influence de la structure des transistors

a) Transistors étudiés

- structures coplanaire inversée et empilée inversée.
- isolant SiO_2 de 250nm d'épaisseur.
- contacts source et drain en or ou en platine réalisés avec le masque 2 (cf Fig II-5) ; WxLg =110x5µm , e=80nm.
- dépôt de la couche active par évaporation sous vide à différentes températures du substrat et de 50nm d'épaisseur.

⇒ paramètre étudié : structure.

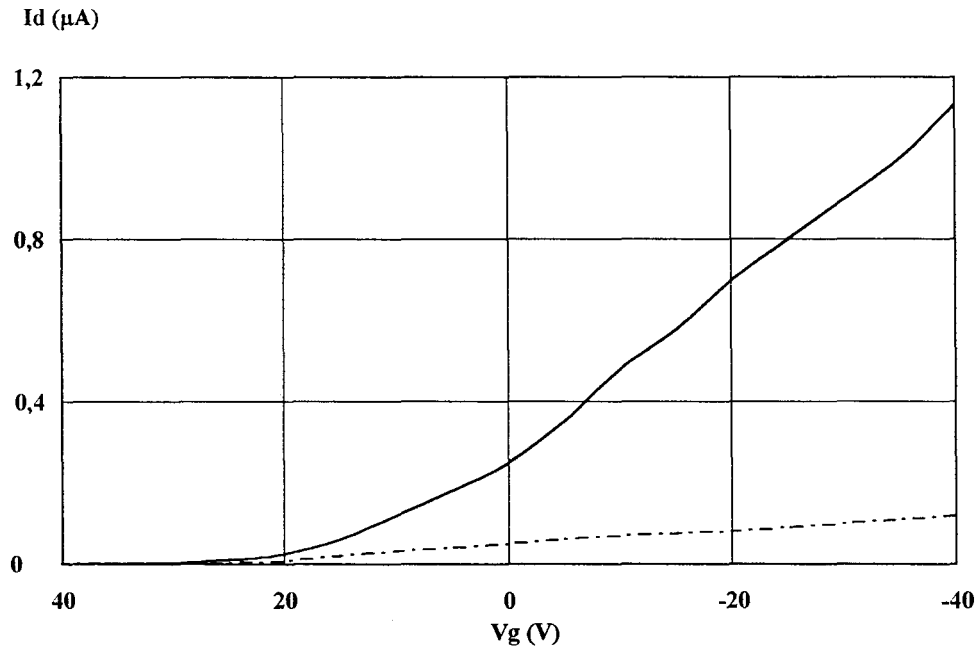


Figure II-23 : *Comparaison des caractéristiques Id-Vg entre la structure coplanaire (traits pointillés) et la structure empilée (trait continu).*

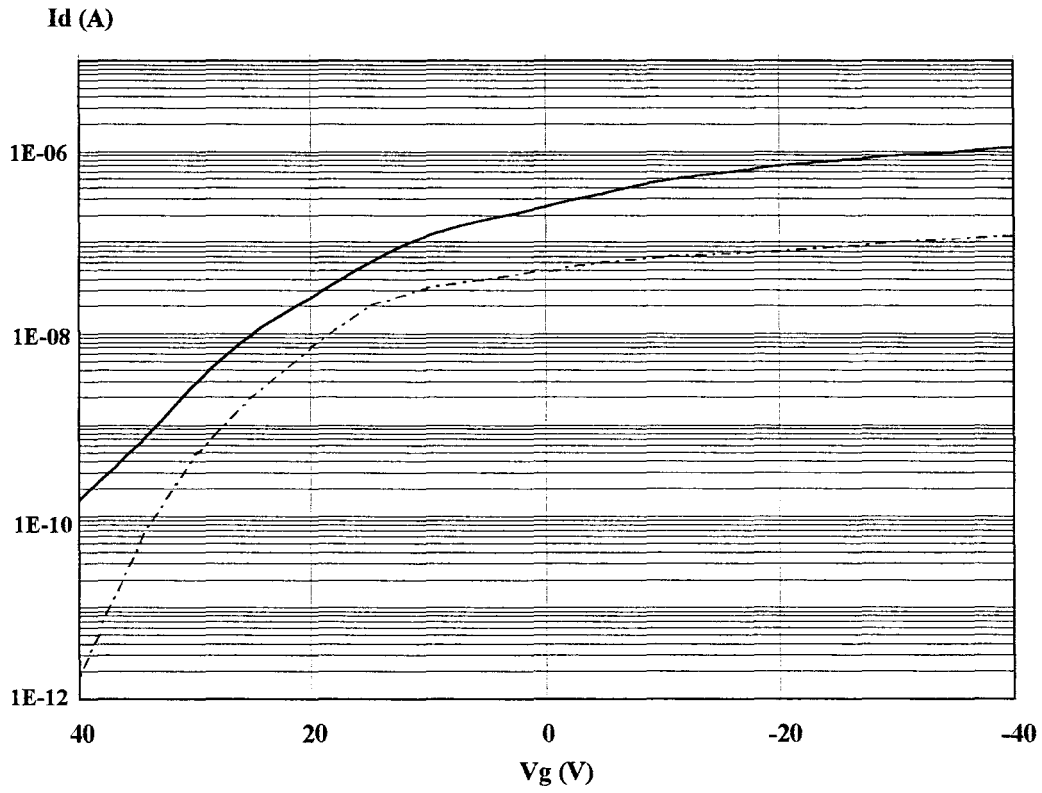


Figure II-24 : *Caractéristiques log(Id)-Vg pour la structure coplanaire (traits pointillés) et la structure empilée (trait continu).*

Dans cette étude, à titre d'exemple, on compare les caractéristiques Id-Vg tracées en linéaire et en logarithmique (respectivement figures II-23 et II-24) pour les deux types de structure où le matériau a été déposé sur le substrat chauffé à 80°C. Ces caractéristiques indiquent une amélioration de la mobilité (x2) dans le cas où les contacts source et drain sont déposés directement sur le polymère. Ceci peut être attribué à une meilleure diffusion de l'or dans le polymère.

Nous avons complété cette étude pour d'autres températures du substrat. Les résultats sont réunis dans le tableau ci-dessous:

Température / Structure	μ ambiante	μ 55°C	μ 80°C	μ 120°C	μ 130°C	μ 140°C
Coplanaire inversée	7.10^{-5}	3.10^{-4}	5.10^{-4}	3.10^{-3}	8.10^{-3}	10^{-2}
Empilée inversée	1.10^{-4}	5.10^{-3}	1.10^{-3}	6.10^{-3}	8.10^{-3}	10^{-2}

Nous observons une faible amélioration de la mobilité quand on dépose les contacts source et drain au dessus du polymère. Cette différence disparaît quand la température du substrat approche 140°C. Ceci a été récemment observé par l'équipe du professeur Jackson pour le pentacène [11].

II-2-3-4 Conclusion sur les contacts métal/polymère

Cette étude montre que :

- l'utilisation de métaux comme l'or et le platine conviennent pour la réalisation des contacts source et drain. Néanmoins, seul l'or peut être utilisé pour un dépôt par "lift-off" sur le sexithiophène,
- l'utilisation d'une structure empilée inversée améliore la mobilité si le dépôt est effectué sur le substrat chauffé à des températures inférieures à 130°C.

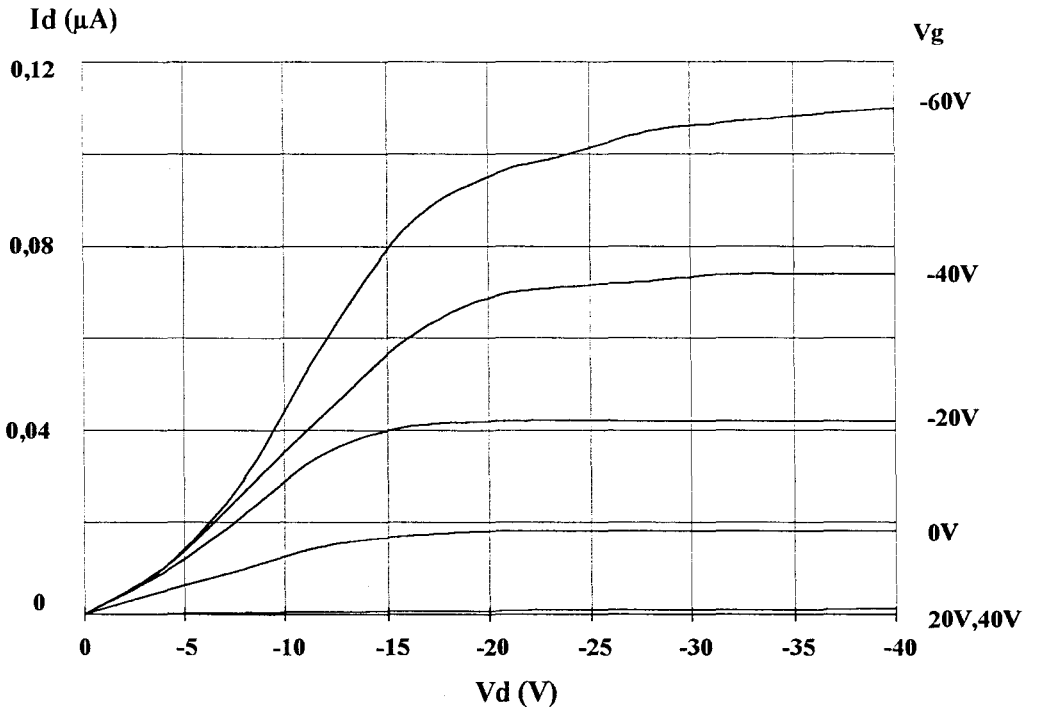


***Figure II-25** : Caractéristiques Id-Vd d'un transistor α6T avec un isolant de grille de 250 nm*

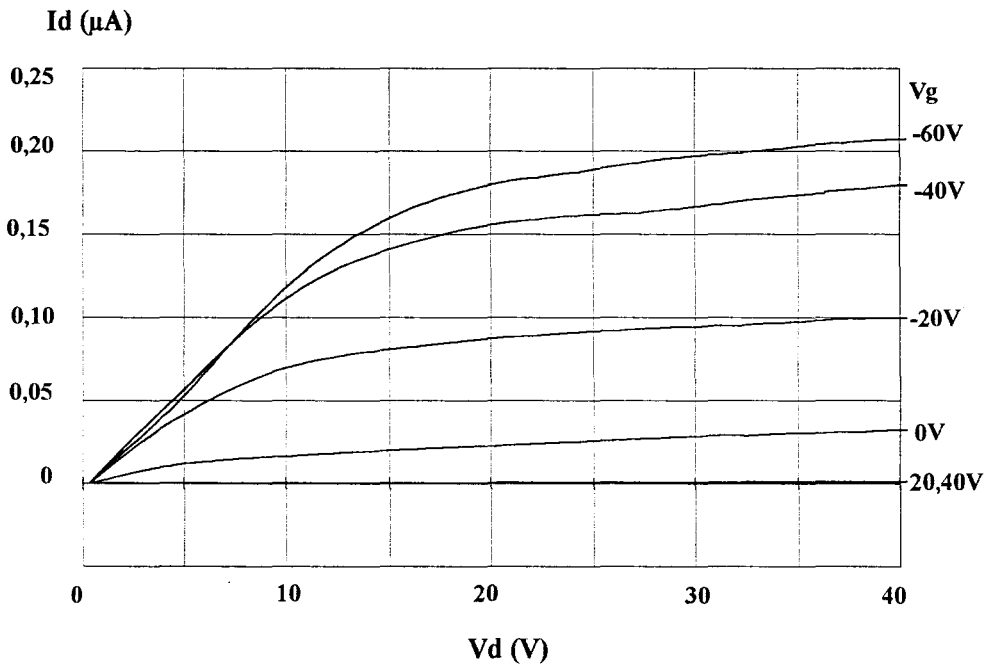


***Figure II-26** : Caractéristiques Id-Vd d'un transistor α6T avec un isolant de grille de 100 nm*

II-2-4 Etude de la géométrie du transistor

Dans cette partie, on examine l'influence des principaux paramètres liés à la géométrie : épaisseur de l'isolant d, largeur de grille W et longueur de grille Lg.

II-2-4-1 Etude de l'épaisseur de l'isolant

a) Transistors étudiés

- structure coplanaire inversée.
- contacts source et drain réalisés en or avec le masque 2 (cf Fig II-5) ; WxLg =110x5µm ; e=80nm.
- isolant SiO_2 d'épaisseur variable.
- dépôt de la couche active par évaporation sous vide à une température de 55°C et de 50nm d'épaisseur.

  ⇒ paramètre étudié : épaisseur de l'isolant de grille d=100 et 250nm.

b) Résultats et discussion

Dans cette étude, on compare deux transistors ayant respectivement une épaisseur d'isolant de grille de 250nm (figure II-25) et de 100nm (figure II-26). On constate que le courant de drain à Vg=-20V et Vd=-40V passe de 42nA à 100nA et que la tension de seuil varie de +12V à +6V. Ces variations sont en accord avec le modèle de Sze dont nous rappelons les relations donnant Id_{sat} (courant de drain en régime de saturation) et Vt (tension de seuil) :

$$Id_{sat} = \frac{W\mu\varepsilon}{2L_G d}(Vg - Vt)^2 \quad (1)$$

$$Vt = \frac{-qn_o hd}{\varepsilon} \quad (1')$$

En effet, ces grandeurs varient environ d'un rapport 2 alors que les épaisseurs d'oxyde laissent prévoir une réduction de 2,5.

Une réduction de l'épaisseur d'isolant permet donc une diminution des tensions de commande qui deviennent compatibles avec celles des transistors TFT.

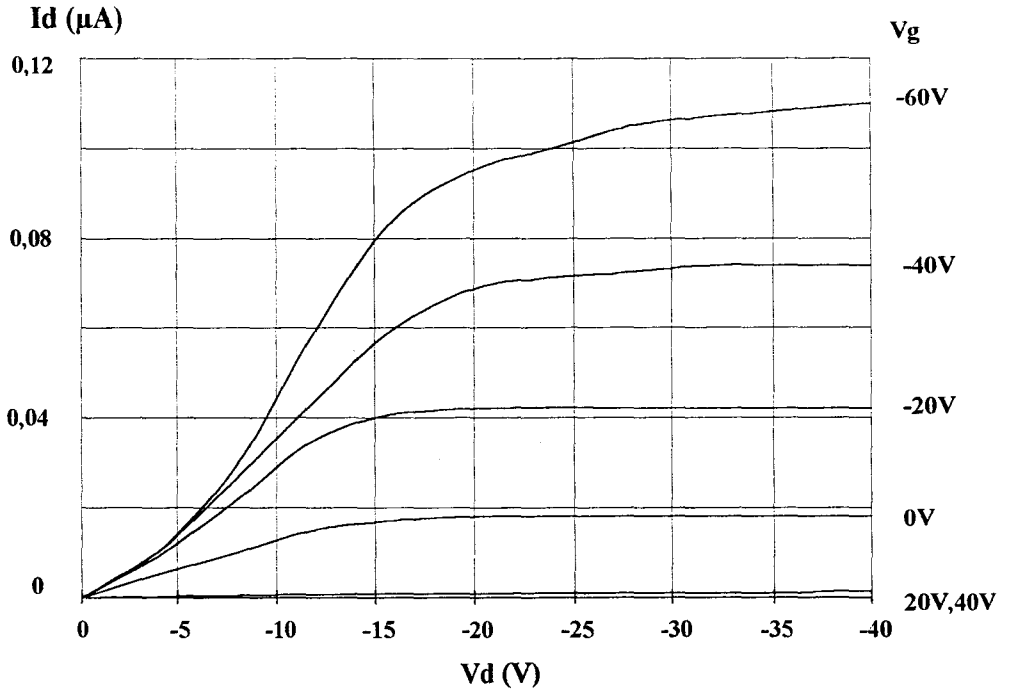


Figure II-27 : Caractéristiques Id-Vd d'un transistor de largeur de grille de 110µm

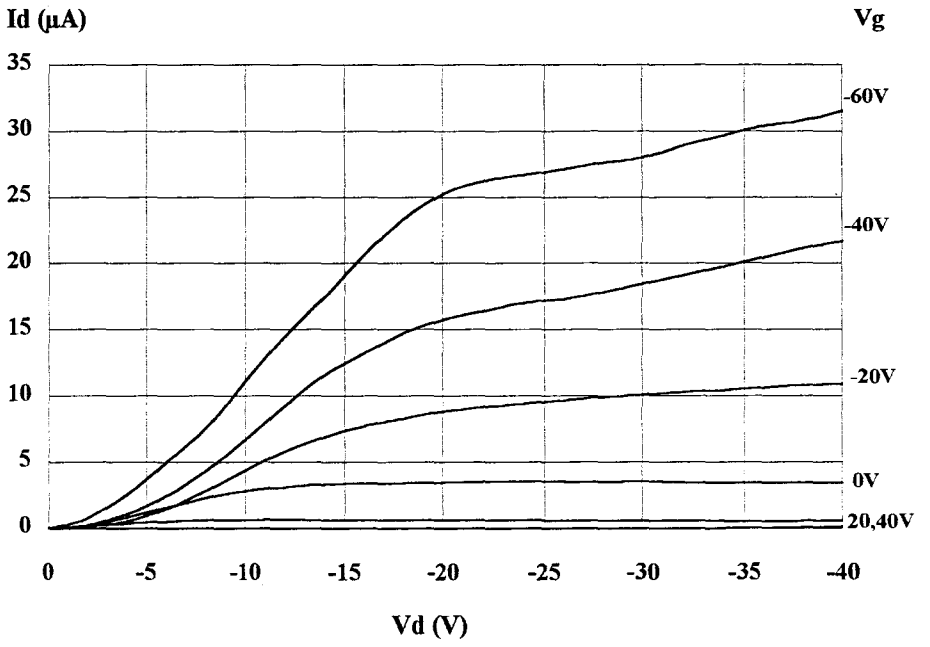


Figure II-28 :Caractéristiques Id-Vd d'un transistor de largeur de grille de 30mm

II-2-4-2 Etude de la largeur de grille (W)

a) Transistors étudiés

- structure coplanaire inversée.
- contacts source et drain réalisés en en or avec les masques 2 et 3 (cf fig II-5 et II-6) ; WxLg =110µmx5µm et 30mmx5µm.
- isolant SiO_2 de 250nm d'épaisseur.
- dépôt de la couche active après évaporation sous vide à une température de 55°C et d'épaisseur 50nm.

$\Rightarrow$ paramètre étudié : largeur de grille W = 110µm et 30mm.

b) Résultats et discussion

Les résultats obtenus sont indiqués figures II-27 et II-28 respectivement pour les largeurs de grille 110µm et 30mm. En augmentant la largeur, on améliore le courant de saturation Id : pour Vg=-20V et Vd=-40V, on a des courants de 0,045 µA et 11 µA soit un rapport de 270. On augmente donc le courant proportionnellement à W/Lg. Ceci est en accord avec la relation (1). La valeur W/Lg passe de 22 à 6000 soit un rapport 273.

Les autres grandeurs caractéristiques ne varient pas de façon significative : les log(Ion/Ioff) valent 3.8 et 3.6 respectivement pour W/Lg=22 et W/L=6000, les mobilités et les tensions de seuil sont identiques (µ # 5.10^{-3} $cm^2/V.s$, Vt # +12V).

En conclusion, la largeur de grille n'a d'influence que sur le courant de drain du transistor.

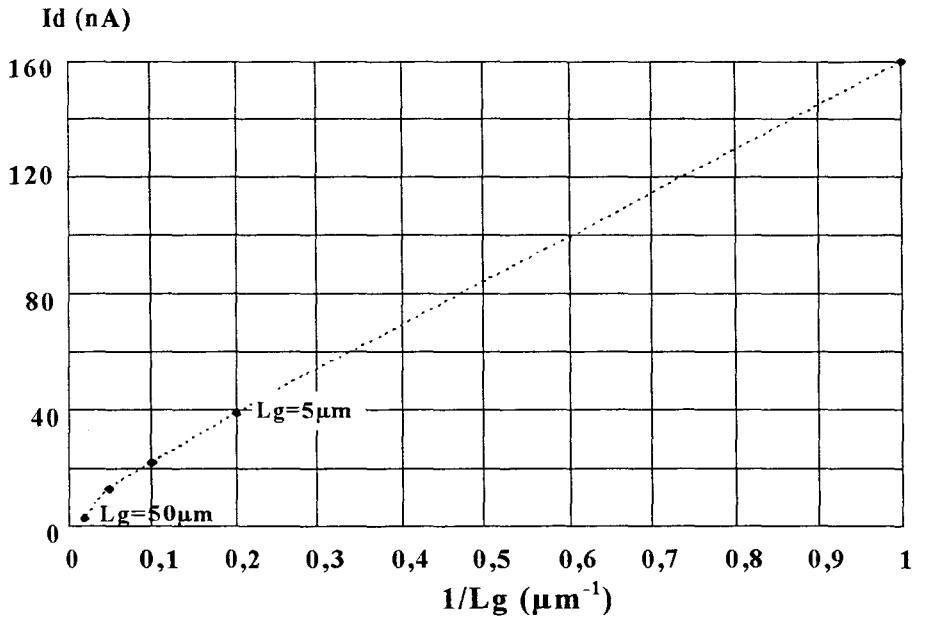


***Figure II-29** : Evolution du courant en fonction de l'inverse de la longueur de grille des transistors à Vd=-20V*

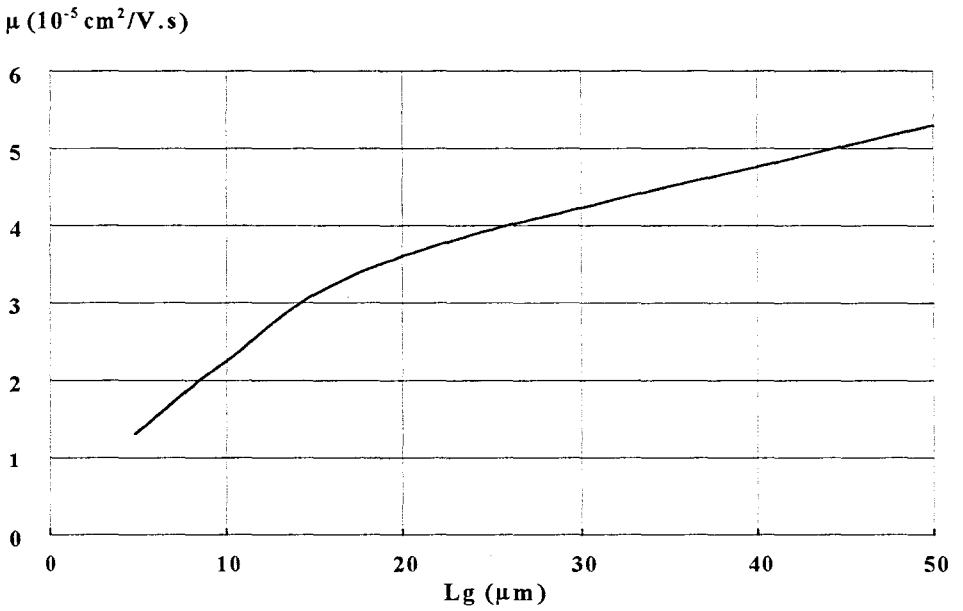


***Figure II-30** : Evolution de la mobilité en fonction de la longueur de grille*

II-2-4-3 Etude de la longueur de grille (Lg)

a) Transistors étudiés

- structure empilée inversée.
- isolant SiO_2 de 250nm d'épaisseur.
- contacts source et drain en or réalisés avec le masque 2 (cf fig II-5) ; W=110µm ; e=80nm.
- dépôt de la couche active par évaporation sous vide sur un substrat non chauffé de 50nm d'épaisseur.

$\Rightarrow$ paramètre étudié : longueur de grille Lg variable de 1 à 50µm.

b) Résultats et discussion

Les caractéristiques statiques montrent :

- une augmentation du courant en 1/Lg (figure II-29). On passe de 3nA pour Lg=50µm à 40nA pour Lg=5µm.
- une diminution de la tension de seuil qui passe de 10 V à 5 V.
- une diminution de la mobilité calculée en régime de saturation (figure II-30) qui passe de 5.10^{-5} $cm^2/V.s$ à $1,5.10^{-5}$ $cm^2/V.s$.

L'augmentation du courant en 1/Lg est en accord avec l'équation (1) du modèle de Sze. Par contre, le modèle ne peut expliquer les variations de la tension de seuil et de la mobilité puisqu'il suppose la densité de charge (p_o) et la mobilité μ constantes (cf I-2-1-1). La diminution de la mobilité a déjà été observée sur les transistors aSi :H et polysilicium [12] ainsi que dans le cas des semi-conducteurs organiques. Paloheimo attribue cette diminution à une hétérogénéité du nombre de dopants dans la couche active pour des transistors de dimensions submicroniques [13].

II-3 CONCLUSION

En conclusion de cette étude, pour optimiser les performances des transistors, nous retenons les caractéristiques suivantes :

- un dépôt de la couche active sur substrat chauffé à 140°C pour obtenir une mobilité de l'ordre de $10^{-2}cm^2/V.s$,
- une épaisseur de la couche active autour de 50nm surtout pour réduire le courant Ioff,
- un isolant d'épaisseur réduite dans le but de diminuer Vt.

Par ailleurs, le courant est modifié en jouant sur la largeur (W) et la longueur (Lg) de grille et l'épaisseur de l'isolant (d). Un recuit peut aussi être envisagé pour améliorer le rapport Ion/Ioff mais n'est pas nécessaire quand le sexithiophène est déposé sur substrat chauffé. Enfin, le composant doit être isolé par la méthode du ''lift-off'' pour s'affranchir des courants de fuite.

Ces conclusions sont valables pour les deux types de structure (empilée inversée et coplanaire inversée).

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

[1] T. YAMAMOTO, K. SANECHIKA and A.YAMAMOTO.
J. Polym. Science. Polym. Lett. 18, 9, (1980).

[2] K. KANETO, K. YOSHINO and Y. INUISHI.
Jap. J. Appl. Phys. , 21, 567, (1982).

[3] G. TOURILLON and F. GARNIER.
J. Electroanal. Chem. , 135, 173, (1982)

[4] X. Z. PENG.
Thèse de l'Université de Paris VI, France, (1991).

[5] H. AKICHIMI, K. WARAGAI, S. HOTTA, H. KANO, and H. SAKATI.
Appl. Phys. Lett. , 58, 1500, (1991).

[6] B. SERVET, G. HOROWITZ, S. RIES, P. ALNOT, A. YASSAR, F. DELOFFRE, P. SRIVASTAVA, R. HAJLAOUI, P. LANG, and F. GARNIER.
Chem. Mater. , 6, 1809-1815, (1994).

[7] F. GARNIER, A. YASSAR, R. HAJLAOUI, G. HOROWITZ, F. DELOFFRE, B. SERVET, S. RIES, and P. ALNOT.
J. Am. Chem. Soc. , 115, (1993).

[8] H. E. KATZ, L. TORSI, and A. DODABALAPUR.
Chem. Mater. , 7, 12, 2235-2237, (1995).

[9] A. TSUMURA, H. KOEZUKA, S. YANAURA, and T. .ANDO.
Synth. Met. , 25, 11, (1988).

[10] X. LU.
"Electrical characteristics of polymer-based field effect transistor", Thèse de l'université Simon Fraser, Canada, (1993).

[11] JACKSON et al.
Internet (http ://jerg.ee.psu.edu/Research/Organic-semiconductors).

[12] S. YAMAMOTO and M. MIGITAKA.
Jpn. J. Appl. Phys. , 32, 462-468, (1993).

[13] J. PALOHEIMO (Consultation 1998)
"Studies of the electronic properties of conjugated polymers : From dimerization to charge transport in polymeric transistors", Ph D Thesis, Helsinsky, Finland, (1993).

Chapitre III Réalisation de quelques transistors spécifiques

Dans ce chapitre, nous présentons, dans un premier temps, des isolants nouveaux aux propriétés spécifiques : des couches monomoléculaires auto-assemblées (OTS,TETS) et un isolant ferroélectrique ($Pb(Zr,Ti)O_3$ ou PZT) en précisant leurs principales caractéristiques physiques et technologiques.

Dans un deuxième temps, nous réalisons et étudions trois transistors MISFET originaux et performants utilisant ces isolants de façon à :

- améliorer l'interface oxyde de silicium/semi-conducteur à l'aide une monocouche d'OTS,
- montrer la faisabilité de transistors de dimensions submicroniques avec une monocouche de TETS,
- montrer l'intérêt d'utiliser un isolant ferroélectrique tel que le PZT.

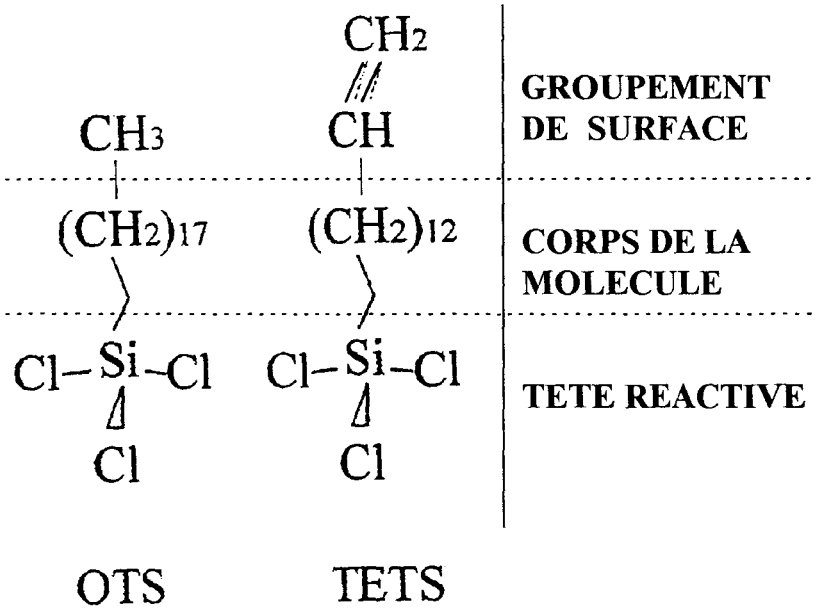


Figure III-1: Formules chimiques des molécules auto-assemblées

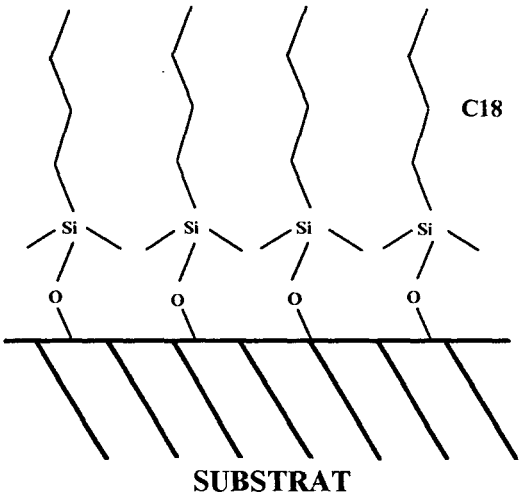


***Figure III-2**: Structure chimique de la couche monomoléculaire auto-assemblée (OTS) greffée sur un substrat de silicium oxydé*

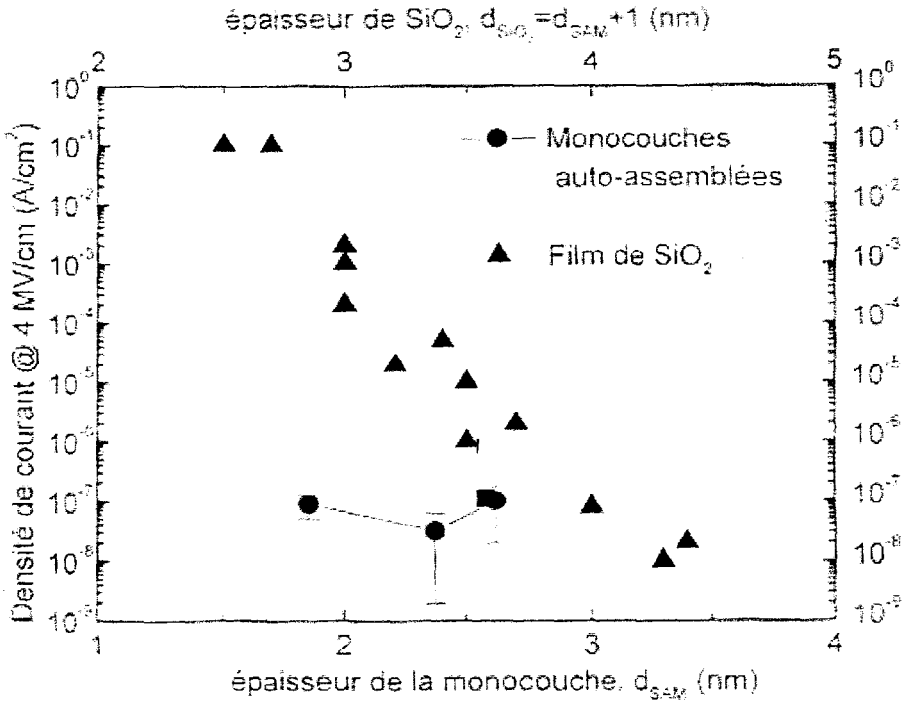


***Figure III-3** : Comparaison des densités de courant entre les monocouches et le SiO2*

III-1 STRUCTURE ET PROPRIETES DE DEUX ISOLANTS ORIGINAUX : LES ISOLANTS MONOMOLECULAIRES ET LE PZT

III-1-1 Isolants monomoléculaires organiques : OTS, TETS

III-1-1-1 Nature des couches monomoléculaires

Les couches monomoléculaires organiques sont obtenues à partir de molécules organo-silanes de 2 types (figure III-1) [1] :

– la molécule d'OTS (octadecyltrichlorosilane) : CH_3-$(CH_2)_{17}$-$SiCl_3$,

– la molécule de TETS (tetradecyl-1-enyl trichlorosilane) : CH_2=CH_3-$(CH_2)_{12}$-$SiCl_3$.

Chaque molécule présente trois parties distinctes :

- une tête réactive qui permet de fixer la molécule sur le substrat,
- le corps de la molécule constituée d'une chaîne hydrocarbonée,
- enfin, une fonctionnalité terminale.

Pour la réalisation des films, ces molécules sont auto-assemblées sur le substrat (SAM : Self Assembled Monolayer) (figure III-2). L'épaisseur de ces couches est très faible (2.6nm pour l'OTS et 2.1nm pour le TETS) et ajustable par la modification de la longueur du corps de la molécule (nombre de groupements CH_2).

III-1-1-2 Réalisation du film

L'opération d'auto-assemblage est obtenue par immersion du substrat (silicium recouvert d'une couche d'oxyde natif) dans une solution contenant les molécules. Les conditions pour l'obtention de couches de bonne qualité ont été étudiées par ailleurs [1]. Les couches utilisées dans ce travail ont été réalisées au département ISEN de l'IEMN dans l'équipe de D.Vuillaume.

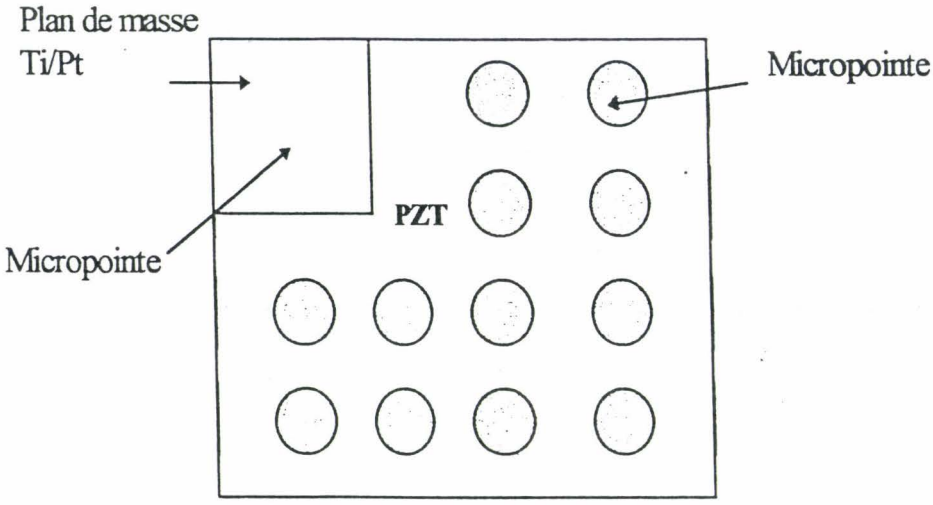


Figure III-4 : Vue de dessus de l'échantillon lors des mesures

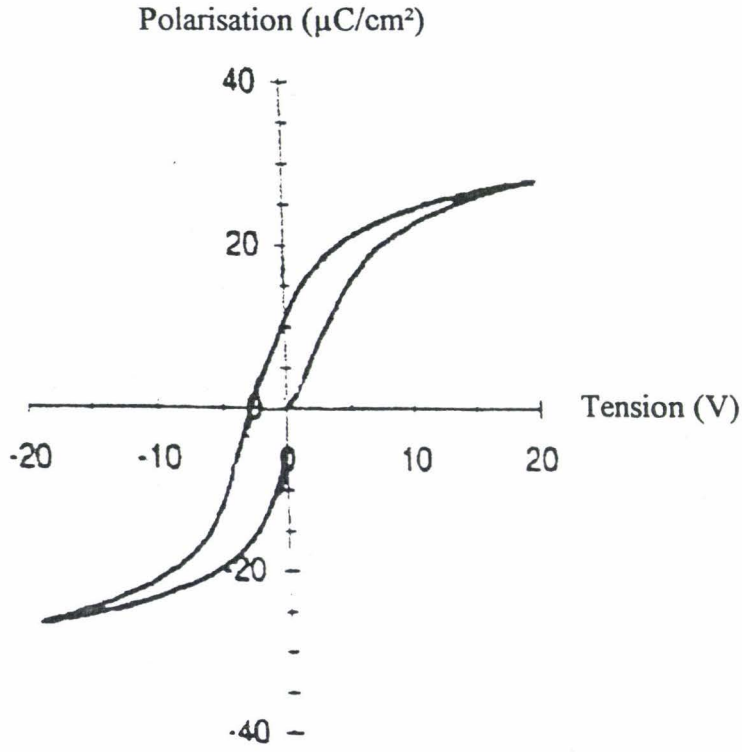


Figure III-5 : Cycle d'hystéresis du PZT

III-1-1-3 Caractérisation électrique du film

Le film d'OTS est caractérisé par la mesure de la densité de courant à l'aide de capacités MIS (figure III-3) [2]. Les résultats montrent une diminution de la densité de courant de 4 ordres de grandeur par rapport à une couche d'oxyde de silicium pour une même épaisseur de 2nm.

Les remarquables propriétés des couches monomoléculaires auto-assemblées permettent d'envisager deux améliorations possibles pour les transistors :

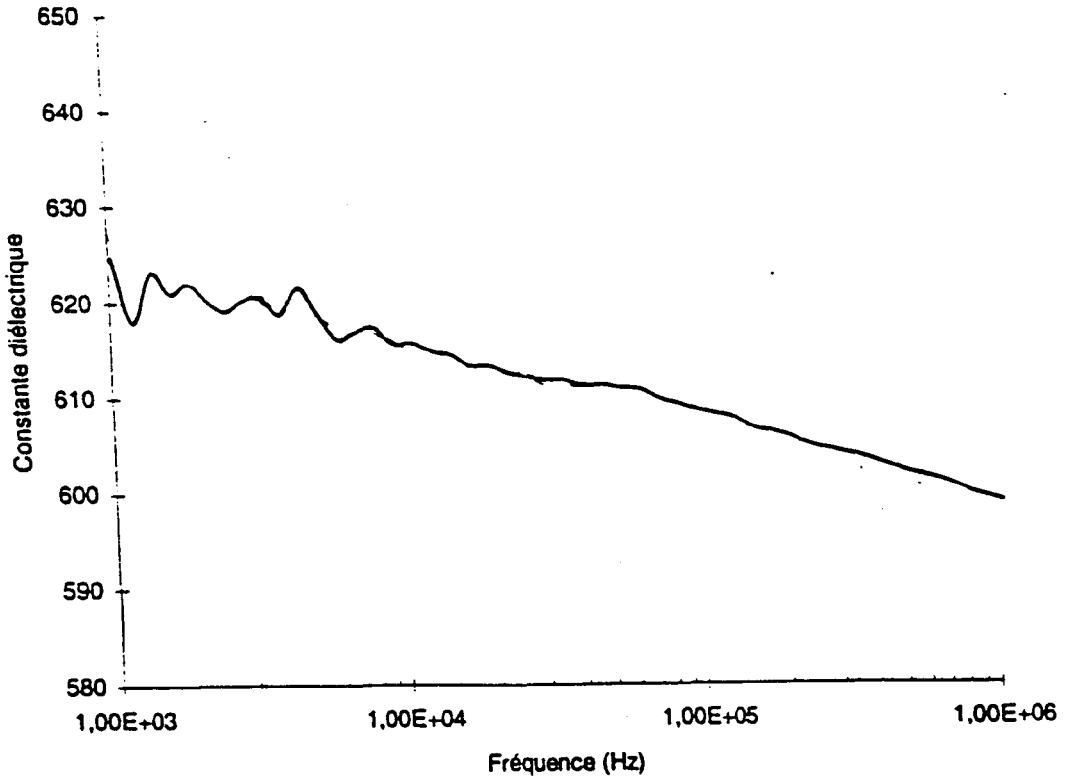
- amélioration de l'interface polymère conducteur/isolant, étant donnée la faible tension de surface de la couche monomoléculaire [2,10],
- diminution de l'épaisseur d'isolant tout en conservant de bonnes qualités électriques permettant la réalisation de transistors de dimensions submicroniques [2,10].

III-1-2 Isolant ferroélectrique : le PZT

III-1-2-1 Nature du matériau

Le $PbTiO_3$ (ou PT) et ses dérivés (plus particulièrement le titano-zirconate de plomb : $Pb(Zr,Ti)O_3$ (ou PZT) sont connus pour leurs propriétés intéressantes : ferroélectricité, pyroélectricité et piézoélectricité. Depuis quelques années, ces matériaux sont élaborés sous forme de couches minces pour les utiliser dans des domaines de pointe comme par exemple la micro-électronique. On peut citer la réalisation de mémoire FRAM [3] et plus récemment la réalisation de transistors silicium à effet de champ [4].

Les céramiques PZT ont pour formule générale $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$. Dans la phase ferroélectrique, pour x=0.54, les proportions des structures cristallines $PbTiO_3$ et $PbZrO_3$ sont voisines (zone morphotropique). Pour cette valeur de x, les structures présentent les meilleures propriétés ferroélectriques liées à l'existence d'une polarisation spontanée dont l'orientation peut être modifiée par l'application d'un champ électrique.



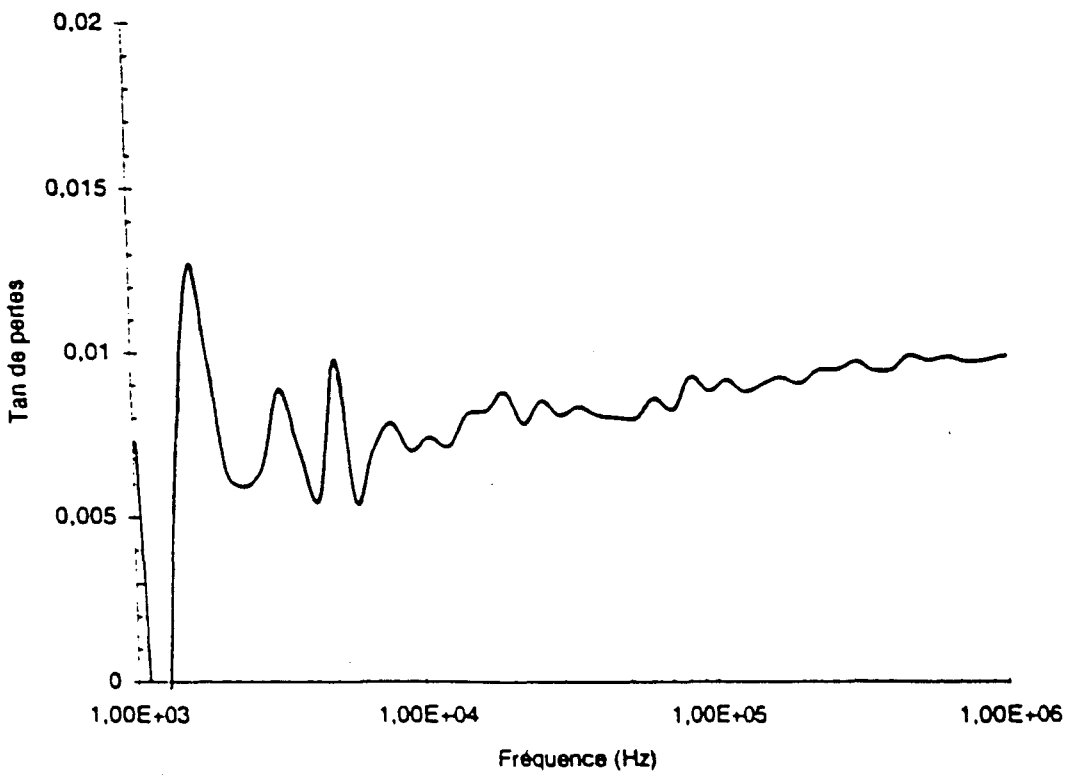


Figure III-6: *Evolution de la constante diélectrique et de la tangente de perte en fonction de la fréquence.*

Dans ce travail, des films de ce type sont utilisés. Ils ont été élaborés dans l'équipe du professeur D.Remiens du laboratoire L.A.M.A.C. (Laboratoire des Matériaux Avancés Céramiques) à Maubeuge.

III-1-2-2 Dépôt du PZT

On utilise un substrat Si/SiO_2 recouvert de platine sur lequel on fait croître le PZT. Le dépôt de celui-ci est obtenu par pulvérisation cathodique RF (13,56 MHz, 300W) sur le substrat à température ambiante à l'aide d'une cible de diamètre 3". Cette cible est élaborée au LAMAC par pressage uniaxial à froid d'un mélange de poudres d'oxydes (PbO, TiO_2 et ZrO_2). Les conditions de dépôt sont les suivantes : puissance incidente de 2.36 W/cm^2 et pression de 30 mTorr d'argon. Le film obtenu d'épaisseur 560nm est à l'état amorphe. On procède alors à un recuit à 625°C sous air pour le densifier et le cristalliser [5,14].

III-1-2-3 Caractérisations électriques des films de PZT

Pour caractériser ces films, on dépose des contre-électrodes de platine de 150µm de diamètre (figure III-4). Nous disposons de capacités MIM (Métal-Isolant-Métal). Les contacts électriques sont effectués avec des micropointes positionnées à l'aide de micromanipulateurs.

Cycle d'hystéresis [15]: le diagramme de la polarisation en fonction du champ électrique (cycle d'hystérésis) est mesuré à l'aide du dispositif commercial RT6000 de Radiant Technologie. Un exemple de résultat est donné figure III-5. La polarisation rémanente est de l'ordre de $10\mu C/cm^2$ et le champ coércitif de l'ordre de 20kV/cm.

Permittivité complexe [15] : elle est mesurée à l'aide d'un analyseur d'impédances HP4192A. La permittivité relative est élevée ($\varepsilon' \approx 600$) et décroît légèrement avec la fréquence. Les pertes sont relativement faibles ($tg\delta = \varepsilon'' / \varepsilon' = 10^{-2}$) (figure III-6). Ceci montre de bonnes qualités isolantes du PZT. Nous avons également superposé une tension continue à la tension alternative de mesure (figure III-7).

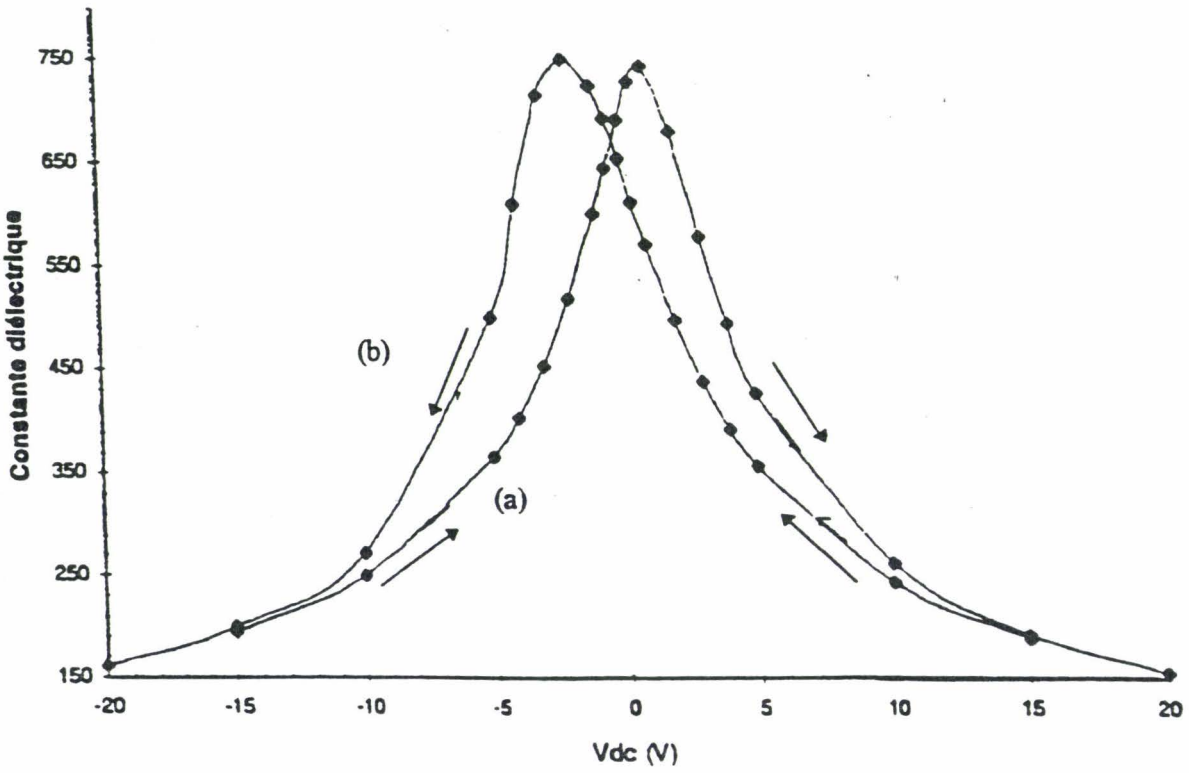


Figure III-7 : Influence de la tension continue Vdc sur la constante diélectrique du PZT (à tension croissante (a), à tension décroissante (b)).

On remarque :

– une courbe en forme de cloche avec la permittivité qui diminue d'un rapport 5 avec la tension de polarisation (±20V),

– un effet d'hystérésis (courbes a et b).

Ces résultats peuvent s'expliquer par la courbe du cycle d'hystérésis (figure III-5). En effet, la permittivité ε est proportionnelle à la dérivée dP/dE de la polarisation par rapport au champ électrique.

Les propriétés du PZT (bon isolant, polarisation et permittivité importantes) devraient permettre d'améliorer les performances des transistors.

III-2 AMELIORATION DES PERFORMANCES DES TRANSISTORS GRACE A L'UTILISATION D'UNE MONOCOUCHE AUTO-ASSEMBLEE ORGANIQUE ISOLANTE D'OTS

Dans cette partie, nous comparons les performances d'un transistor avec un isolant de grille en oxyde de silicium seul (transistor A) et un autre transistor avec un isolant de grille en oxyde silicium recouvert d'une monocouche d'OTS (transistor B).

III-2-1 Réalisation technologique des transistors

La réalisation de ces deux types de transistors à partir d'une même plaquette recouverte d'oxyde de silicium de 250nm d'épaisseur nécessite les étapes de fabrication suivantes :

- Etape 1 (commune à A et B): réalisation de la grille par métallisation de la face arrière du substrat.
- Etape 2 (uniquement pour B) : dépôt de la monocouche auto-assemblée d'OTS sur le SiO_2 assuré par J.Collet [2]
- Etape 3 (commune à A et B et réalisées simultanément) : dépôt de la couche active de sexithiophène sur un substrat porté à la température de 80°C et à la vitesse de 2-3 Å/s. Les transistors sont isolés.
- Etape 4 : dépôt des contacts source et drain par "lift-off" d'or.

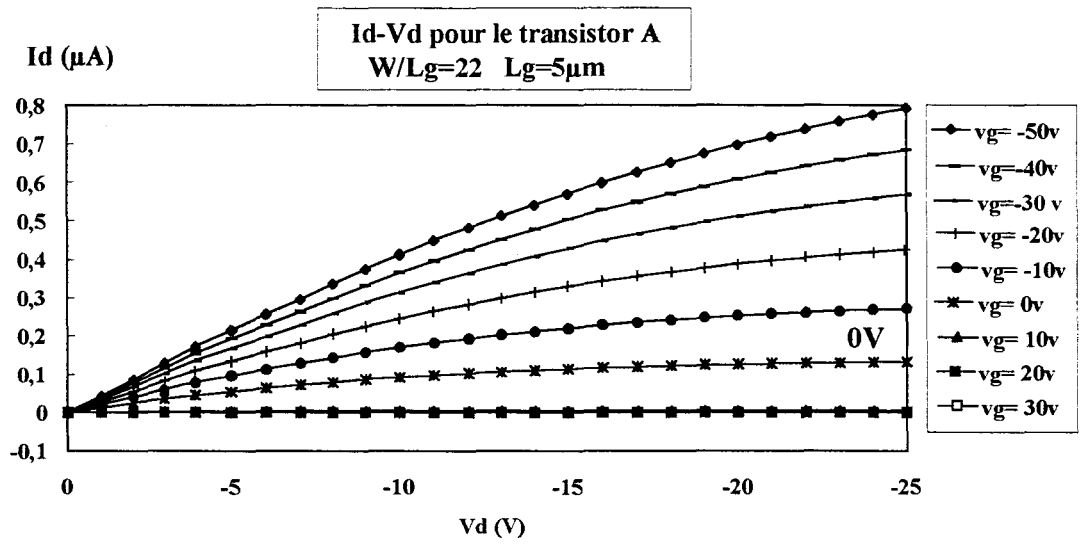


***Figure III-8** : Caractéristiques Id-Vd pour le transistor A à isolant de grille SiO_2 sans OTS*

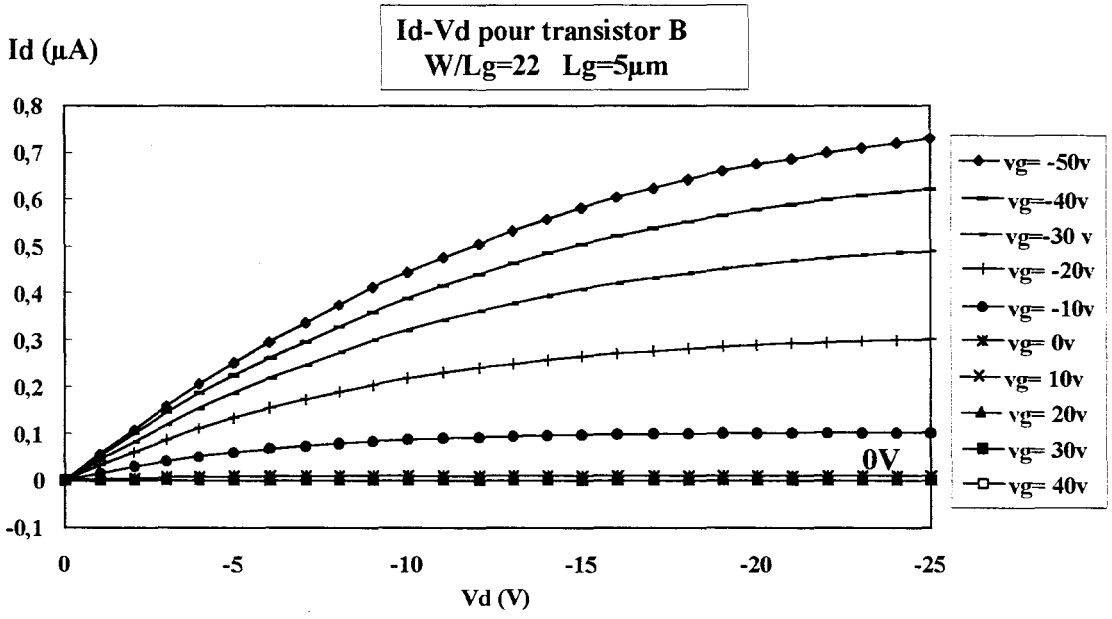


***Figure III-9** : Caractéristiques Id-Vd pour le transistor B à isolant de grille SiO_2 recouvert d'une couche d'OTS*

III-2-2 Résultats obtenus

Les caractéristiques Id-Vd pour les transistors A et B sont présentées respectivement figures III-8 et III-9. Nous remarquons :

- des courants de même ordre de grandeur (inférieur à 1μA) avec une saturation plus marquée pour le transistor B,
- à Vg=0V, Id est nettement plus faible pour le transistor B.

Les figures III-10 et III-11 montrent respectivement Log(Id)-Vg et Id-Vg. Elles indiquent une diminution de la tension de seuil du transistor B (5V au lieu de 22V) et une amélioration rapport Ion/Ioff (10^6 pour une excursion de tension de 85V au lieu de 115V à Vd donnée). Par contre, la mobilité est du même ordre de grandeur pour les transistors A et B ($3\text{-}4.10^{-3}$ $cm^2/V.s$). Les grandeurs calculées à partir des courbes sont réunies dans le tableau III-1.

III-2-3 Discussion des résultats

Pour le transistor A, il existe un courant de drain sans polarisation de la grille. Ceci s'explique par une couche d'accumulation initialement présente à l'interface $SiO_2/\alpha 6T$. Elle entraîne des valeurs plus élevées de la tension de seuil et de l'excursion de la tension de la grille pour obtenir un rapport Ion/Ioff de 10^6. En effet, on doit appliquer une tension de grille positive pour repousser les porteurs présents à l'interface [6]. Pour le transistor B, ces grandeurs sont plus faibles traduisant une nette diminution de la couche d'accumulation à l'interface $SiO_2/\alpha 6T$.

La présence d'OTS modifie donc l'interface isolant/polymère conducteur. En effet, les tensions de surface du SiO_2 et de l'OTS valent respectivement 78mN/m et 20mN/m. Dans le cas de l'OTS, la tension de surface est plus faible ce qui a pour effet d'augmenter la mobilité des oligomères à la surface du substrat lors du dépôt sous vide et permettre une meilleure orientation des molécules. Ce paramètre est très important pour la diminution de la couche d'accumulation observée.

L'amélioration de la mobilité (+25%) pour le transistor B montre que les propriétés en surface ont été modifiées.

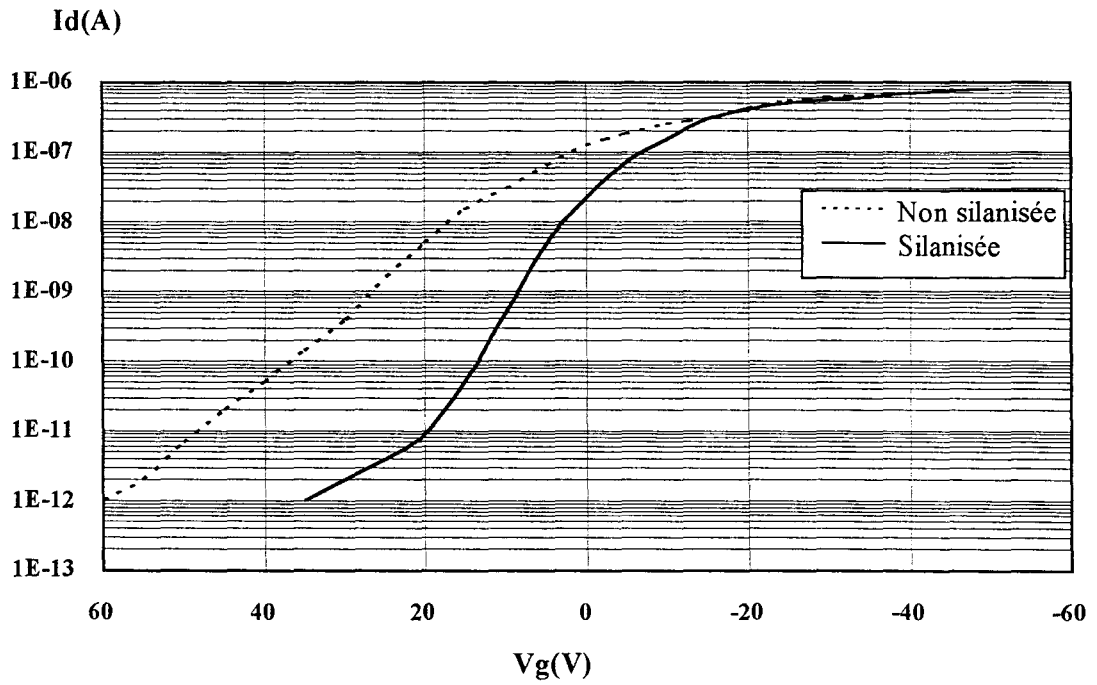


Figure III-10 : Caractéristiques Log(Id)-Vg à Vd=-20V pour les transistors A et B

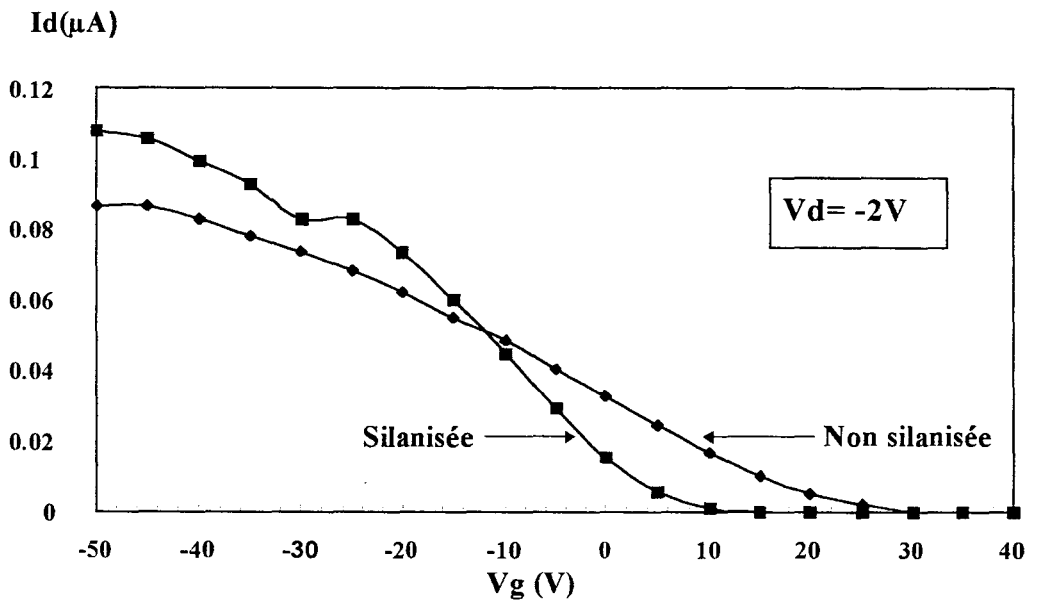


Figure III-11 : Caractéristiques Id-Vg pour les transistors A et B

II-2-4 Comparaison des résultats avec ceux obtenus sur le pentacène

Dans le tableau III-1, nous récapitulons les résultats de notre étude et ceux obtenus sur le pentacène dans la littérature [6]. Dans les deux cas, l'OTS conduit aux mêmes améliorations: diminution de la tension de seuil et de la pente sous le seuil.

	Paramètres	α6T	OTS/α6T	Amélioration
CETTE ETUDE	V_t	22V	5-8V	63%
	S	14V/décade	8V/décade	43%
	ΔVg pour Ion/Ioff	115V	75V	35%
	μ	$3.6x10^{-3}cm^2/V.s$	$4.5x10^{-3}cm^2/V.s$	25%
BIBLIOGRAPHIE	Paramètres	pentacène	OTS/pentacène	Amélioration
	V_t	90V	60V	33%
	S	4.8V/décade	1.6V/décade	65%

***Tableau III-1** : Comparaison des principaux paramètres des transistors réalisés avec et sans couche d'OTS : tension de seuil (V_t), pente sous le seuil (S), mobilité (μ).*

III-3 REALISATION DE TRANSISTORS DE DIMENSIONS SUBMICRONIQUES

Cette partie a été menée en étroite collaboration avec J.Collet de l'équipe de D. Villaume.

L'idée est de réaliser un transistor avec une longueur de canal du même ordre de grandeur que celle des domaines cristallins du α6T ce qui conduirait à une mobilité optimale en évitant les problèmes liés aux joints de cristallites. Pour cela, il est nécessaire de réduire l'ensemble des dimensions des transistors : longueur du canal et épaisseur de l'isolant entre autres.

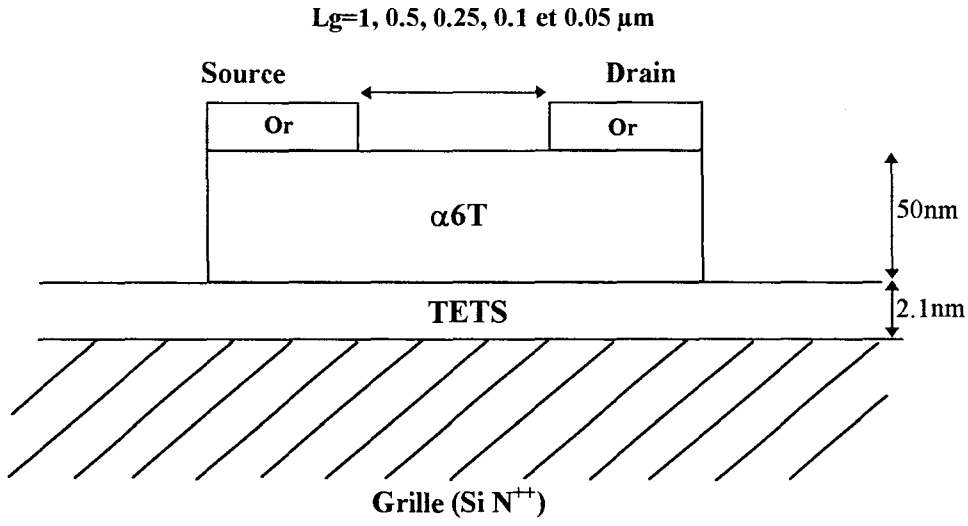


Figure III-12 : Structure des transistors submicroniques.

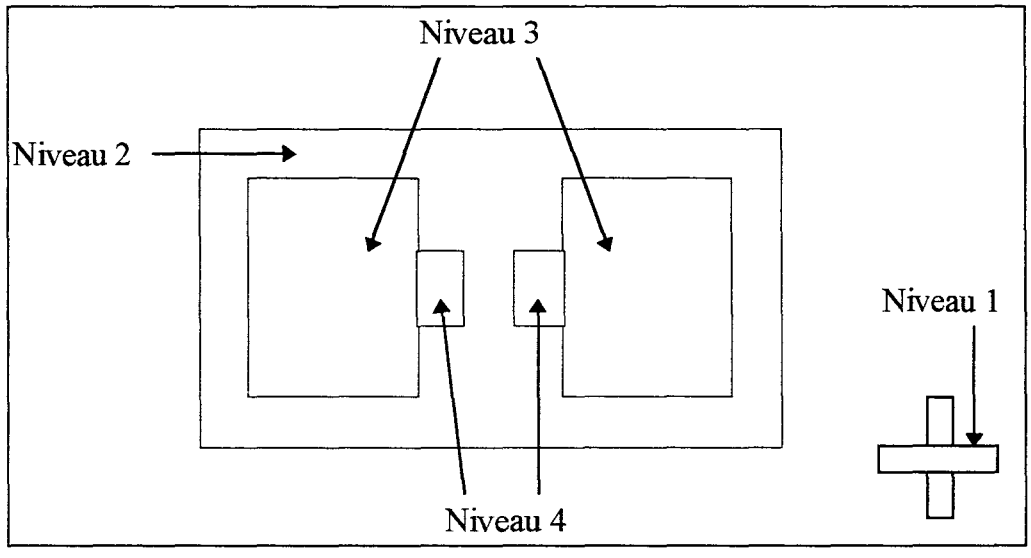


Figure III-13 : Les différents niveaux de masquages électroniques.

Niveau 1 : Marques de repérage.
Niveau 2 : Zone de lift-off du polymère pour réaliser l'isolation des composants.
Niveau 3 : Plots de dimension plus importante pour la prise des contacts électriques.
Niveau 4 : Plots d'accès source et drain.

III-3-1 Réalisation technologique

Nous réalisons des transistors submicroniques avec des longueurs de grille de 1 à 0.05µm (figure III-12) et des rapports W/Lg identiques égaux à 100.
Une monocouche de TETS (cf III-1-1) est retenue comme isolant de grille pour les raisons suivantes:

- réduction simultanée de l'épaisseur de l'isolant de grille et des dimensions des transistors,
- possibilité d'utiliser une résine électro-sensible de lithographie électronique (PMMA : poly(méthyl-métacrylate). En effet, cette monocouche de TETS possède une terminaison vinyl. Celle-ci va être transformée en acide carboxylique qui possède une tension de surface de 46,8mN/m [7],
- élimination de la couche de SiO_2 qui constitue une étape supplémentaire vers la réalisation d'un transistor "tout organique".

Nous choisissons la structure empilée inversée afin de réduire le champ électrique appliqué à la monocouche de TETS. En effet, le champ électrique de commande est alors réparti entre la monocouche et le α6T et non sur la monocouche seule (structure coplanaire inversée).

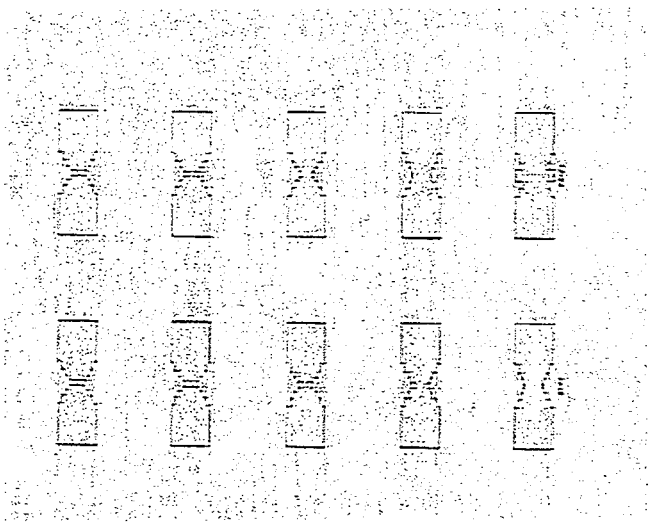
Le détail des étapes technologiques sont rassemblées dans le tableau III-2. Les différents niveaux de masquage sont donnés sur la figure III-13. Pour éviter les courants de fuite, les transistors sont isolés par la technique du "lift-off" décrite au paragraphe II-2-2-1. Dans les différentes étapes technologiques, le sexithiophène subit des traitements à l'acétone pour dissoudre la résine PMMA et n'est pas affecté par ceux-ci (cf paragraphe II-2-2-4).

La figure III-14 montre les photos d'un champ de transistors, d'un transistor seul et de canaux de 100 et 50nm de longueur. Ces photos ont été obtenues par microscopique optique ou électronique. Pour un masque de 50nm, la longueur de canal est de 30nm ("sur-révélation" de la résine).

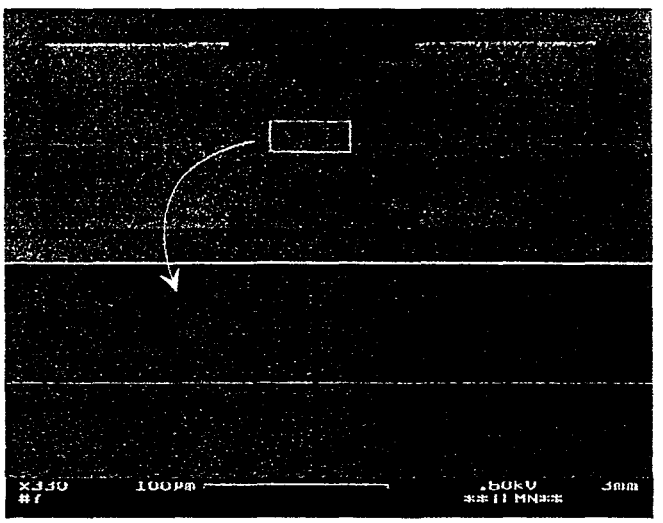
La réalisation de ces transistors par lithographie électronique est à notre connaissance tout à fait originale.

Etape	Détails des étapes.
– dépôt des marques de repérage. Niveau 1	1) dépôt de résine PMMA (470nm), recuit à 170°C pendant 30mn en étuve. 2) insolation au masquage électronique. 3) révélation MIBK, 50sec 4) métallisation Pt/Au (25nm/225nm) par lift-off
– dépôt de la monocouche de TETS.	Cf [7]
– dépôt du matériau α6T Niveau 2	1) dépôt de résine PMMA (470nm), recuit à 170°C. 2) insolation et révélation avec le niveau 2. 3) évaporation sous vide du α6T sur substrat chauffé à 140°C, à la vitesse de 2-3 Å/s jusqu'à 45nm d'épaisseur. 4) lift-off de α6T dans l'acétone. 5) rinçage et séchage.
– réalisation des contacts source et drain Niveaux 3 et 4	1) résinage PMMA en deux couches d'épaisseur 60nm. 2) Pour chaque couche, recuit à 170°C de 30mn en étuve. 3) insolation de cette bicouche avec le niveau 3 et 4. 4) révélation du motif. 5) métallisation Or (50nm). 6) lift-off de l'or dans l'acétone.

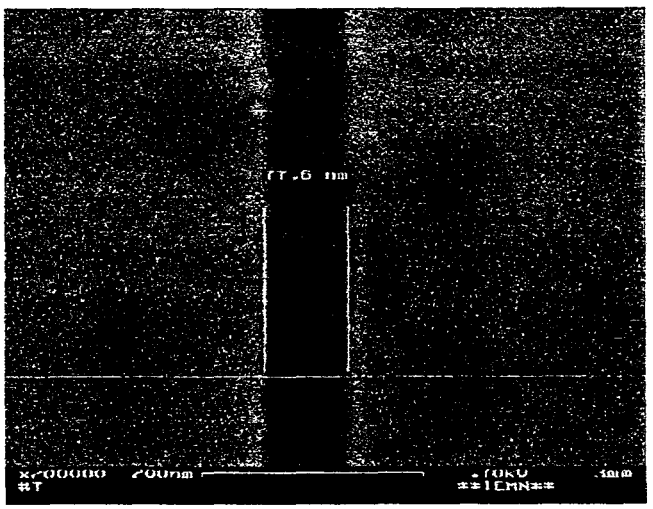
***Tableau III-2** : Description des différentes étapes de fabrication des transistors par lithographie électronique*



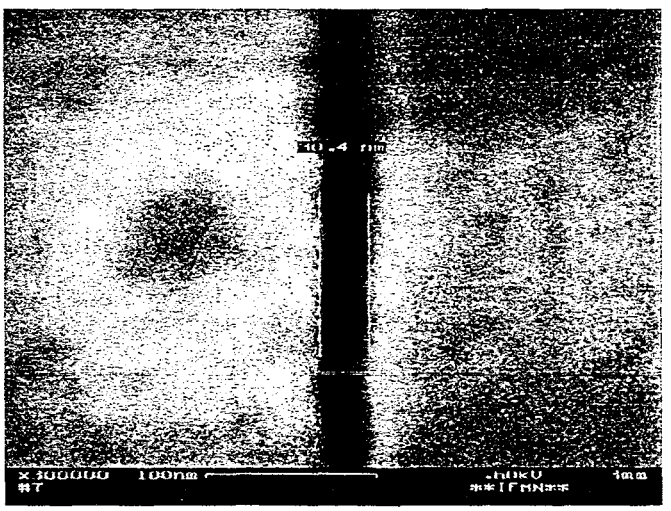
Vue d'ensemble des transistors
en microscopie optique



Vue au MEB du transistor de 0.5µm de longueur
de grille



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



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

Figure III-14 : Vue des transistors réalisés

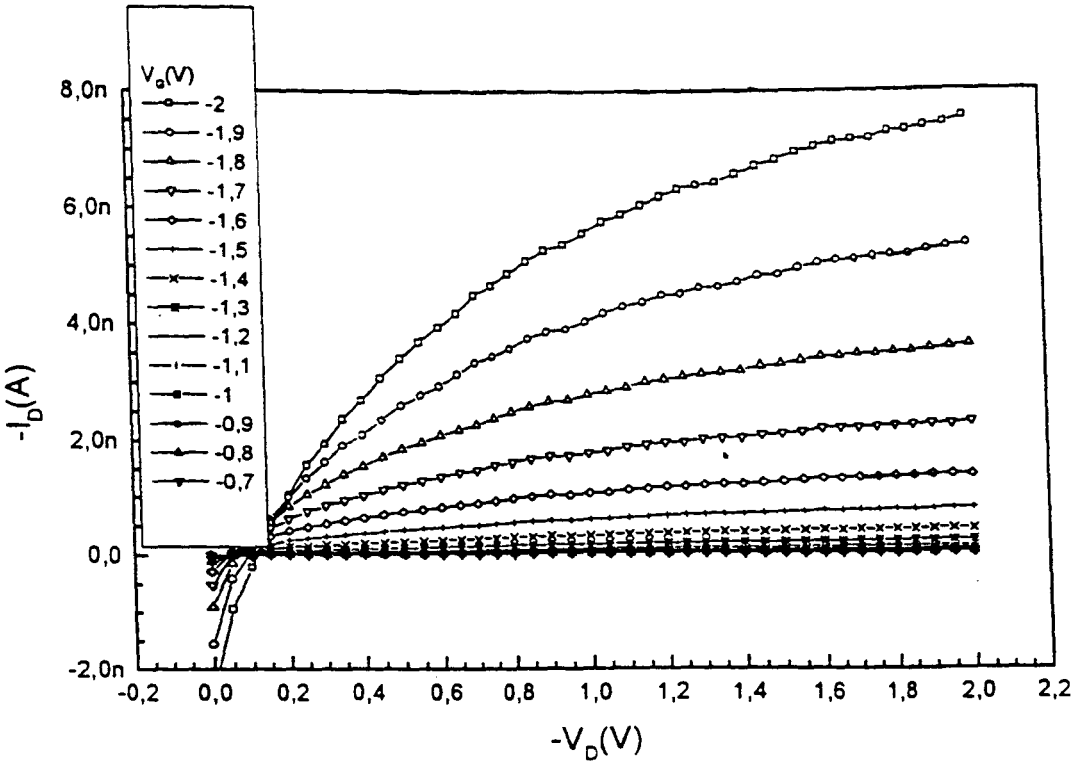


Figure III-15: Caractéristiques Id-Vd typiques d'un transistor de type "canal long"(Lg=0.5µm)

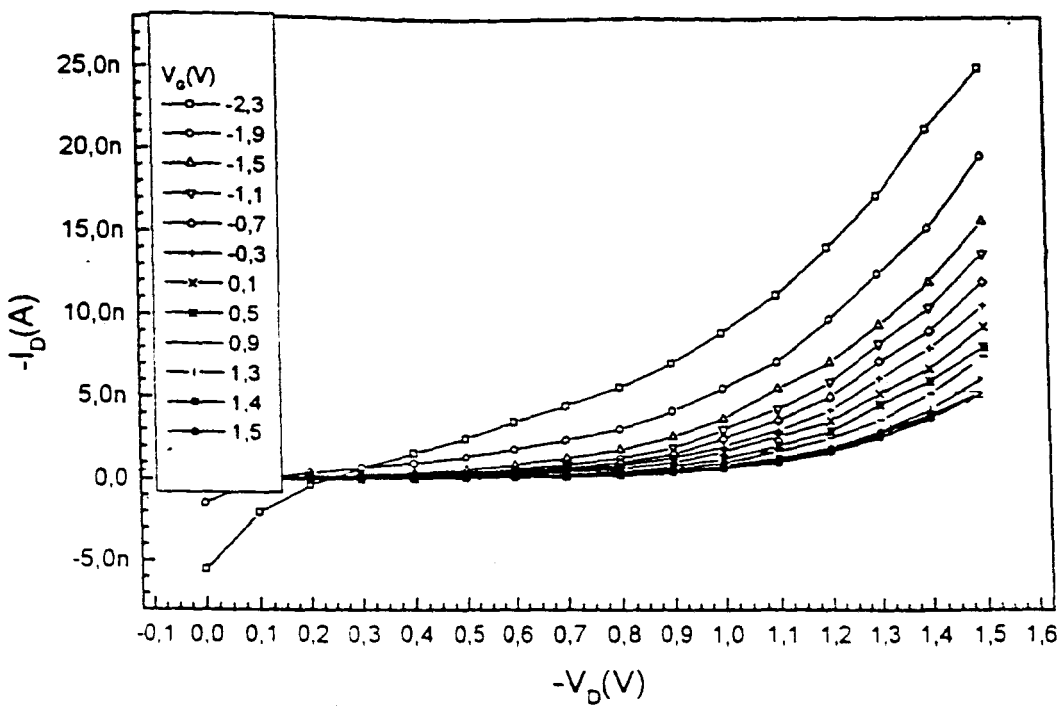


Figure III-16: Caractéristiques Id-Vd typiques d'un transistor de type "canal court"(Lg=50nm)

III-3-2 Caractérisations électriques

Les caractéristiques Id-Vd pour différentes longueurs mettent en évidence deux types de comportement. Pour les longueurs de grille supérieures à 0.2µm (figure III-15), le comportement est classique (transistor du type "canal long") avec, comme attendu, des tensions nettement plus faibles. En dessous de 0.2µm, on n'observe pas de saturation du courant de drain et le comportement est du type transistor "canal court" (figure III-16). Ces comportements se retrouvent dans les évolutions de la pente en fonction des tensions de grille et de drain (figures III-17 et 18). Pour les transistors de longueurs de grille plus importantes (figure III-17), la pente sous le seuil est indépendante de la tension de drain (350mV/dec pour des tensions comprises entre -1 et -2V). Pour des longueurs de grille plus faibles (figure III-18), la pente sous le seuil augmente fortement de 0.85V/dec à 1.8V/dec lorsque Vd varie de -0.5V à -1V.

III-3-3 Résultats et discussion

a) Transistors à "canal long"

La mobilité est déterminée en régime linéaire et en régime de saturation en prenant 0.78µF/cm² comme valeur de capacité surfacique pour le film de TETS [7] :

– en régime linéaire, par la méthode de Jain [7bis] (méthode permettant de s'affranchir d'une éventuelle influence des résistances parasites), on trouve une mobilité maximale de 2.10^{-4} $cm^2/V.s$ pour Lg=0.5µm. La mobilité varie en fonction de la longueur de grille (figure III-19) comme dans le cas des transistors de dimensions optiques.

– en régime de saturation, on trouve une valeur de mobilité de $3\text{-}4.10^{-4}$ $cm^2/V.s$ pour Lg=0.5µm. Elle est comparable à celle trouvée en régime linéaire.

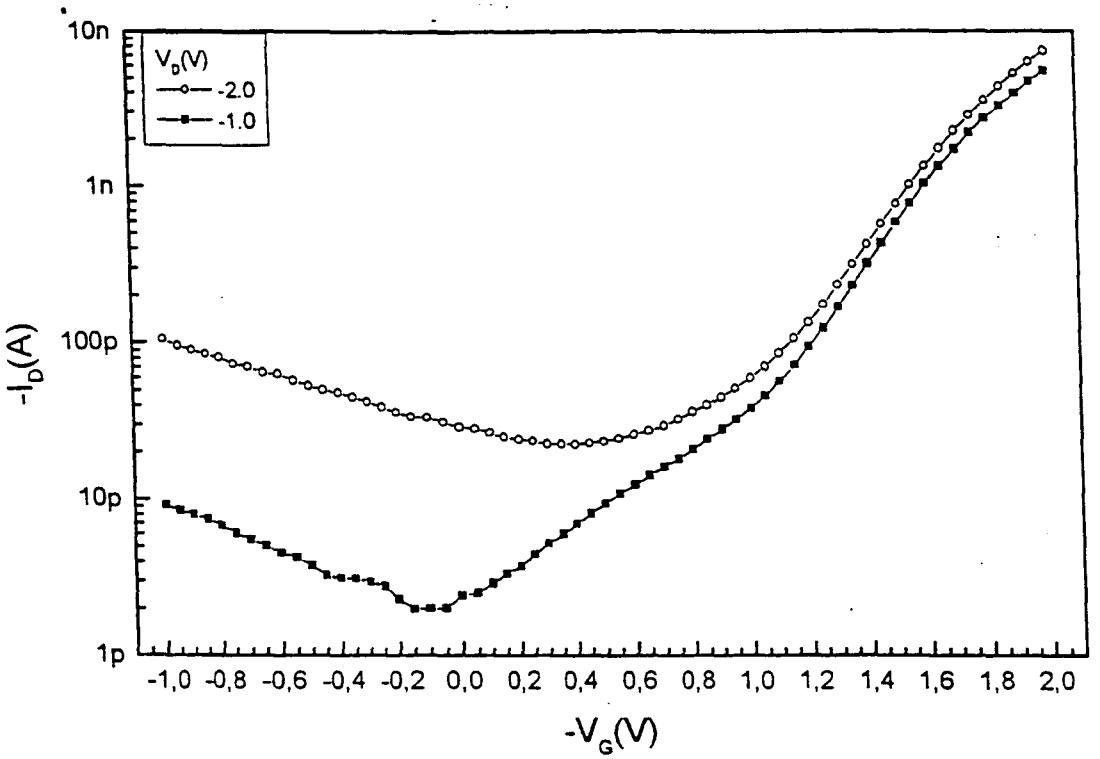


***Figure III-17:** Caractéristiques Id-Vg typiques d'un transistor de type "canal long"(Lg=0.5µm)*

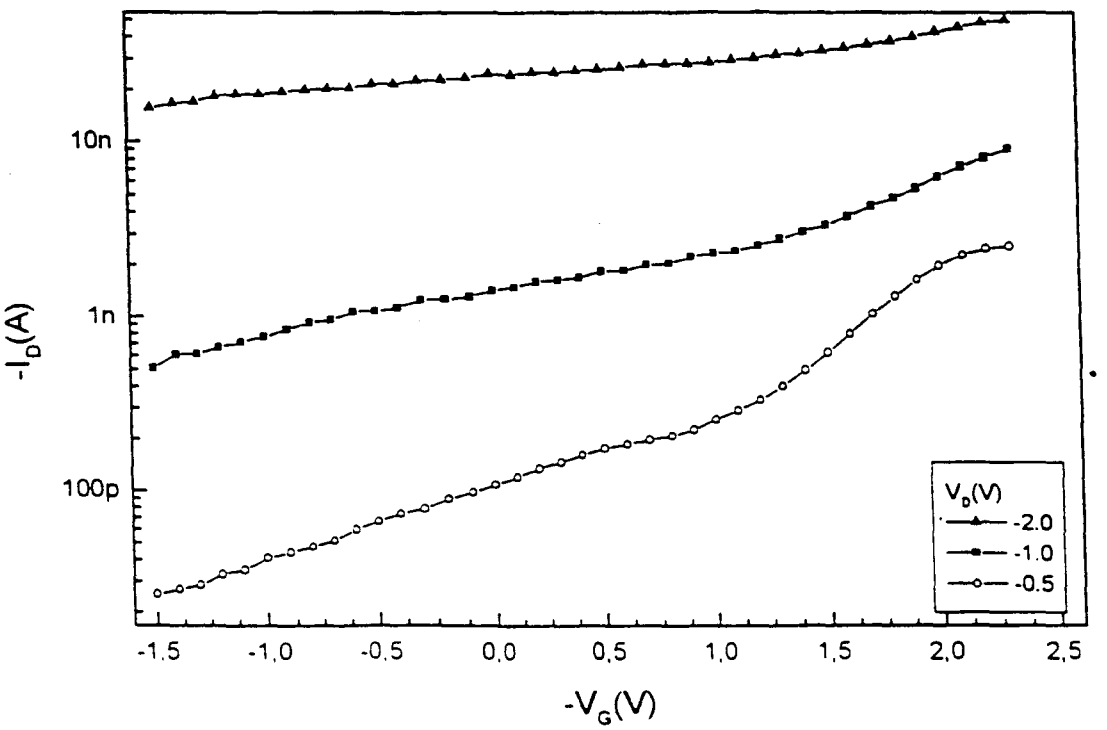


***Figure III-18:** Caractéristiques Id-Vg typiques d'un transistor de type "canal court"(Lg=50nm)*

La valeur de la mobilité, autour de 3.10^{-4} $cm^2/V.s$, est faible par rapport à celle trouvée dans le transistor $SiO_2/\alpha 6T$ (environ 10^{-2} $cm^2/V.s$; cf II-2-1-2) et celles mentionnées dans la littérature pour les mêmes températures de dépôt [6]. Plusieurs explications peuvent être envisagées comme :

– une modification des propriétés de la couche de $\alpha 6T$ lors des étapes de résinage. Les recuits de 30mn à 170°C après dépôt de la résine PMMA (cf tableau III-2) peuvent endommager la couche. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons réalisé des transistors par lithographie optique sur un film de sexithiophène qui a subi au préalable un résinage de lithographie électronique. Dans ce cas, la mobilité mesurée est de 10^{-4} $cm^2/V.s$ au lieu de 10^{-2} $cm^2/V.s$,

– une hétérogénéité du dopage résiduel de la couche active dans le canal lorsque celui-ci a des dimensions submicroniques (Lg=0.1µm) comme l'a signalé J. Paloheimo et al [8].

Les courants de drain des transistors organiques peuvent être évalués avec le modèle de Sze à l'aide de la formule suivante :

$$Id = \frac{W}{2L}\mu Ci(Vg - Vt)^2$$

où pour les transistors TETS (figure III-15) et le transistor SiO_2 (figure II-12), nous avons respectivement :

– W/L = 100 et 4,

– Ci (ou capacité surfacique) = $0.78\mu F/cm^2$ [9] et $12nF/cm^2$,

En prenant une mobilité identique pour les deux transistors et en prenant une tension de grille de -2V, on devrait trouver respectivement des courants de drain entre 0.5 et 1µA pour le transistor TETS. Sur la figure III-15, on relève un courant de 8nA. La valeur est plus faible d'un rapport 100. Cette différence correspond essentiellement à la chute de la mobilité d'un rapport 100 évoquée précédemment.

Le rapport Ion/Ioff (10^4 à Vd=-0.5V et 3.10^3 pour Vd=-1V) est un peu faible comparé à ceux trouvés avec le transistor $SiO_2/OTS/\alpha 6T$ (cf III-2-2) [10] et dans la littérature à savoir 10^5 à 10^6 [11].

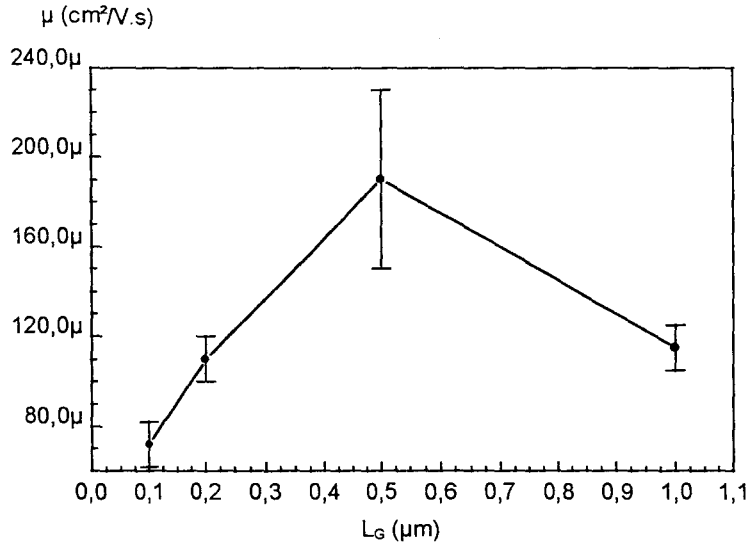


Figure III-19 : *Variation de la mobilité à Vd=-0.5V en fonction de la longueur de grille*

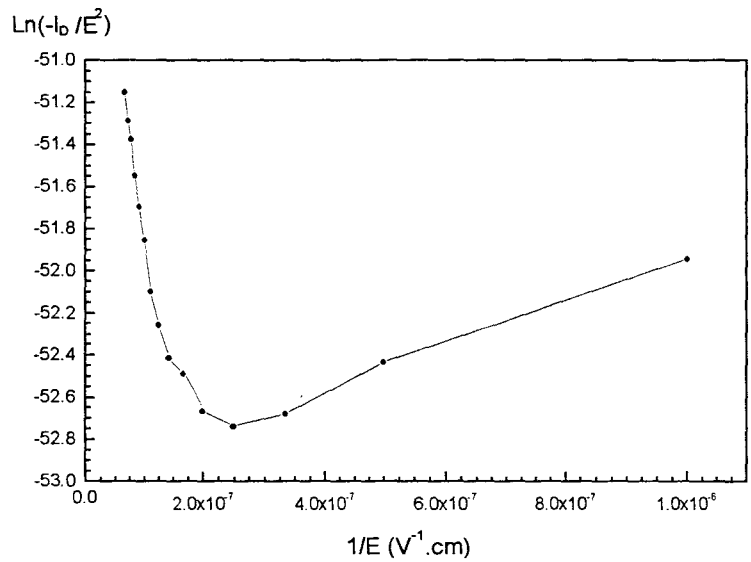


Figure III-20 : *Diagramme de Fowler-Nordheim sur un transistor de 50nm de logueur de grille*

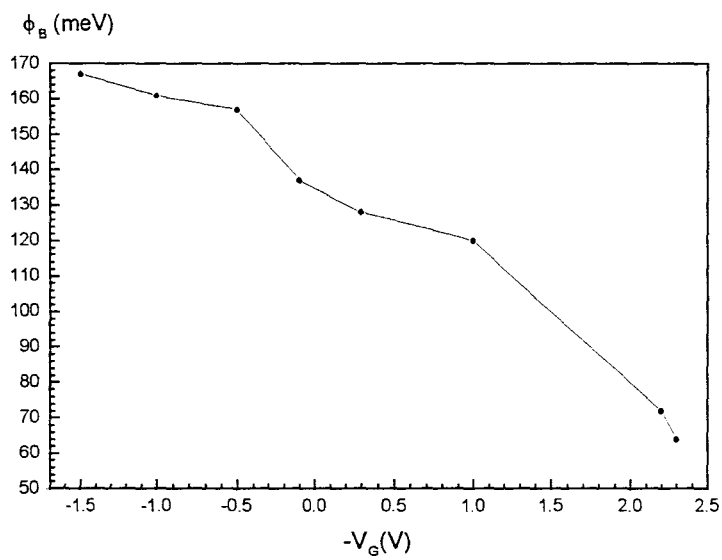


Figure III-21 : *Variation de la hauteur de barrière en fonction de la tension de grille pour un transistor de 50nm longueur de grille*

Cette valeur est sous estimée car il existe un courant de fuite (50-100 pA à Vg=-1V et Vd=-1V) à cause du rapport important entre la surface des contacts source et drain ($10^{-4}cm^2$) et l'épaisseur de l'isolant.

Enfin, la pente sous le seuil de 350mV/dec obtenue pour des transistors de longueurs de grille importantes est, à notre connaissance, la plus petite mesurée pour un transistor organique. Elle est comparable à celle de transistors TFT en silicium amorphe hydrogénée (300mV/dec) [12]. D'après l'expression donnant S ($\approx \frac{kT}{q}\ln 10(1+\frac{C_D}{Ci})$) ; cf I- 2-1-2), la faible valeur peut être liée à la très faible épaisseur de la couche isolante (2.1nm donnant une capacité surfacique de 0.78µF/cm^2).

b) Transistors à "canal court"

Pour les transistors de longueurs de grille inférieures à 0.2µm, on constate une perte de commande du transistor. On voit qu'il est impossible de le bloquer même pour des polarisations de grille fortement positives. Pour de telles dimensions de canal, le champ électrique drain-source devient important (>5.10^4 V/cm) et la barrière or/α6T très faible. On peut envisager que le courant suive une loi de type Fowler-Nordheim [13] traduisant une injection par effet tunnel à l'interface or/α6T. Ce courant est de la forme :

$$I = \frac{3.38 \times 10^{10} E^2}{\phi} exp\left(-\frac{0.69\phi^{3/2}}{E}\right)$$

E : champ électrique latéral (entre drain et source)

ϕ : hauteur de barrière or/α6T.

Le tracé Ln(Id/E^2)=f(1/E) (figure III-20) montre une conduction possible par effet tunnel : évolution linéaire à fort champ. A partir de ces courbes, on peut calculer une hauteur de barrière or/α6T pour les trous d'environ 0.17 eV (figure III-21). Elle est proche de 0.2eV valeur qui correspond à la différence entre l'énergie du niveau HOMO du α6T (5-5.2eV) et du travail de sortie de l'or (5eV) (cf paragraphe II-2-3-2).

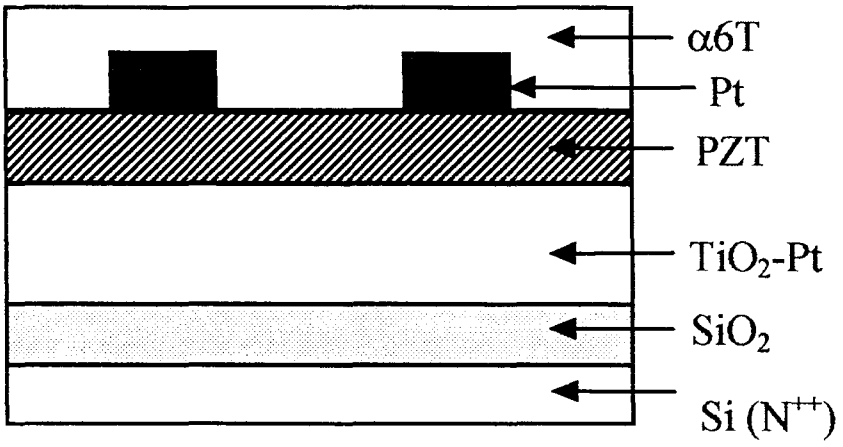


Figure III-22 : *Structure des transistors à isolant PZT.*

III-4 AMELIORATION DES PERFORMANCES DU TRANSISTOR AVEC UN ISOLANT FERROELECTRIQUE : LE PZT

III-4-1 Réalisation technologique du transistor

Dans cette étude, on utilise les propriétés spécifiques du PZT : permittivité importante (cf III-1-2-3) pour l'amélioration des performances du transistor.

L'objectif de cette étude est de comparer les performances d'un transistor avec un isolant de grille en oxyde de silicium (transistor A) et celles d'un transistor avec un isolant de grille PZT (transistor B)(figure III-22).

Dans les deux cas, on choisit une structure coplanaire inversée ce qui permet de vérifier les propriétés du PZT avant le dépôt du polymère et on utilise un substrat de silicium recouvert de SiO_2 (250nm).

Les étapes de fabrication sont les suivantes :

Etape 1 : réalisation de la grille.

- Transistor A : métallisation de la face arrière du substrat.
- Transistor B : dépôt de couches d'accrochage de titane (20nm) sur l'oxyde de silicium (300nm) et de platine (200nm) .

Etape 2 (uniquement pour le transistor B) : réalisation de l'isolant de grille effectuée au LAMAC de Maubeuge.

- dépôt par pulvérisation RF magnétron d'un film de 560nm d'épaisseur de PZT sur un substrat non chauffé (cf III-1-2-2) .
- recuit pendant 30 min à 625°C sous atmosphère ambiante.

Etape 3 (commune aux deux transistors) : dépôt des contacts source et drain par "lift-off" de platine (50nm).

Etape 4 (commune aux deux transistors) : dépôt de la couche active organique de α6T (45nm) sur un substrat chauffé à 100°C.

III-4-2 Caractérisations électriques

Sur les figures III-23 à III-26 sont présentées les caractéristiques statiques Id-Vd et Id-Vg pour les deux transistors [14]. Ces courbes montrent :

- une tension de seuil de 2,5V pour le transistor B et de 25 V pour le transistor A (figures III-25 et III-26),
- une pente sous le seuil de 1V/dec pour le transistor B contre 15 V/dec pour le transistor A,
- un rapport Ion/Ioff voisin de 10^4 avec une excursion de Vg de 10V pour le transistor B contre 80V pour le transistor A.

Ces résultats montrent de façon générale une amélioration des performances du transistor B d'un ordre de grandeur.

A partir d'une étude complémentaire des caractéristiques statiques du transistor B (figures III-27 et III-28), on calcule la transconductance gm et la conductance gd. La valeur de gm maximale (500nS/mm) est importante. C'est à notre connaissance l'un des meilleurs résultats obtenus avec un transistor à couche active organique. La faible valeur de gd (<0.1µS/mm) indique une bonne saturation du courant de drain.

III-4-3 Discussion

Pour comparer les résultats obtenus avec les transistors A et B, nous essayons de préciser ce qui différencie leur fonctionnement à savoir la charge accumulée à l'interface isolant/α6T. Elle est nettement plus importante avec le PZT que pour le SiO_2 pour des polarisations identiques. Ceci a été montré avec la caractérisation P=f(E) du film de PZT : P est de l'ordre 30µC/cm^2 contre 0.5µC/cm^2 (Ci=12nF/cm^2; V=40V) pour les SiO_2 à des tensions de polarisations identiques.

Pour expliquer les résultats obtenus, nous pouvons en première approximation utiliser le modèle de Sze en considérant le PZT comme un isolant de forte permittivité. En prenant une mobilité du α6T de 2.10^{-3} cm^2/V.s (valeur trouvée pour le transistor A) et en considérant la pente de Id-Vg (0.7µA/cm^2 pour Vg compris entre -2 et 2V), nous obtenons un accord entre la pente de la courbe expérimentale Id-Vg et le calcul théorique correspondant à condition de prendre une valeur de permittivité du film de PZT ε' = 450. Cette valeur est en accord avec

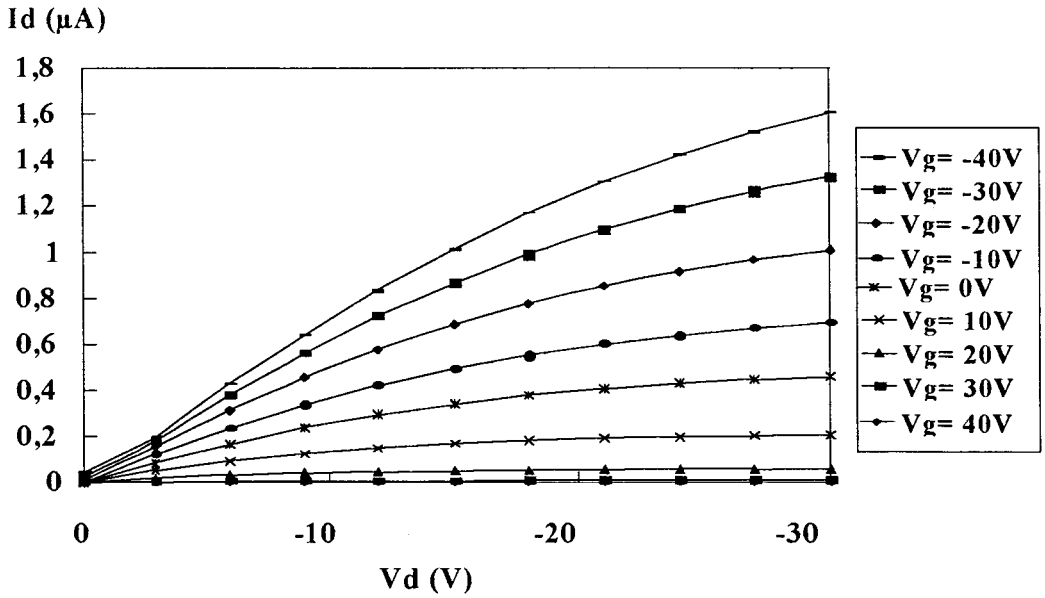


Figure III-23 : Caractéristique Id-Vd pour le transistor A avec WxLg=110x5µm

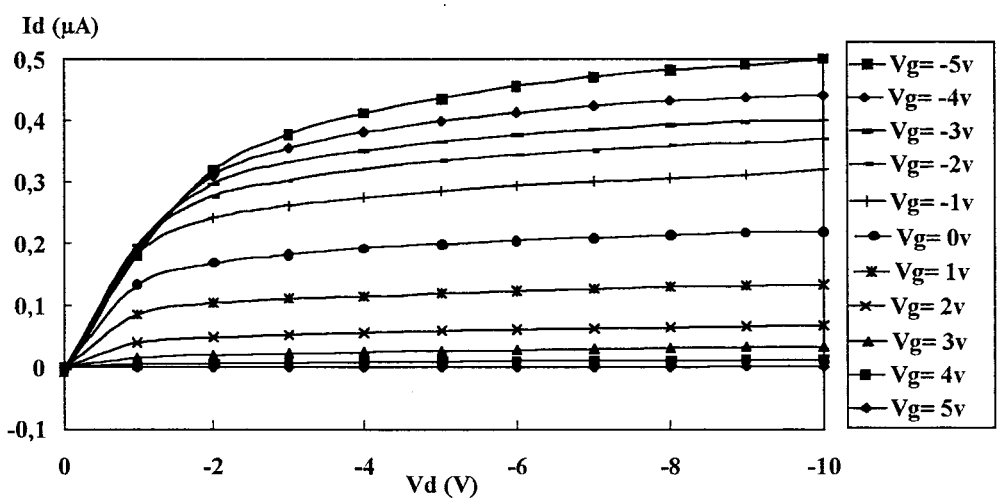


Figure III-24 : Caractéristique Id-Vd du transistor B avec WxLg=110x5µm

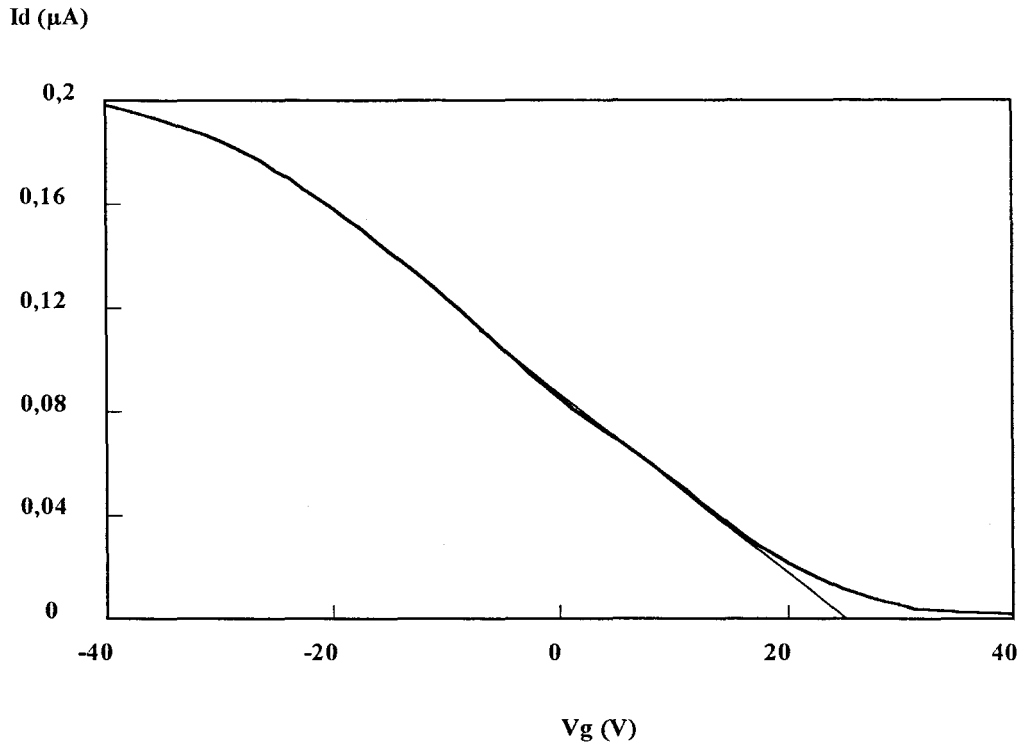


Figure III-25 : Caractéristique Id-Vg du transistor A à Vd=-2V(WxLg=110x5µm).

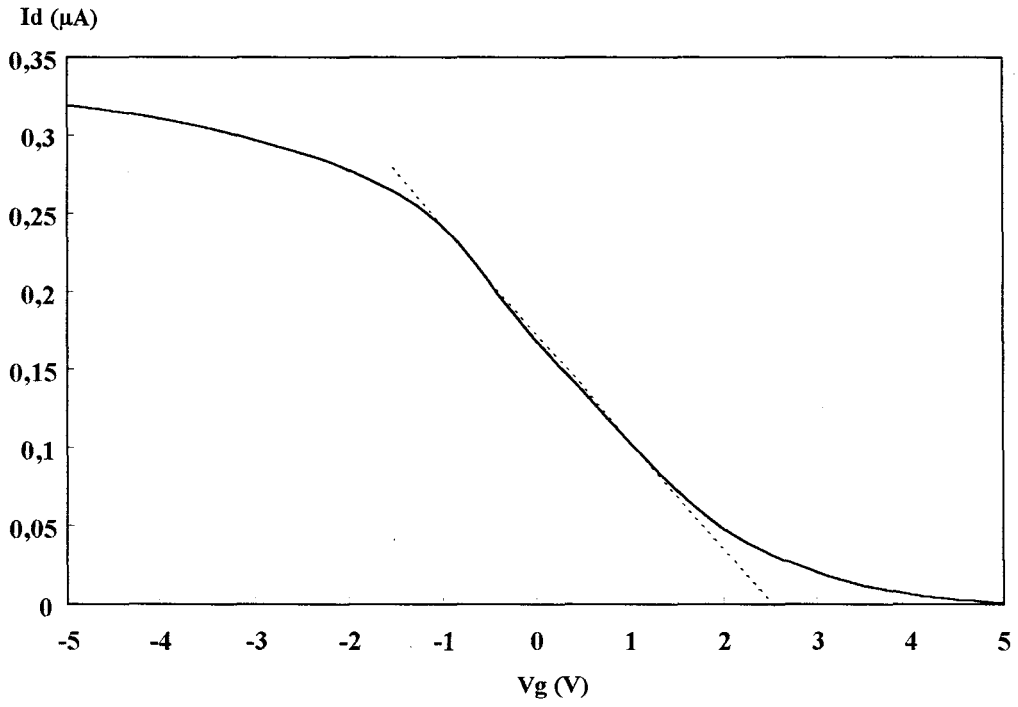


Figure III-26 : Caractéristique Id-Vg du transistor B à Vd=-2V (WxLg=110x5µm).

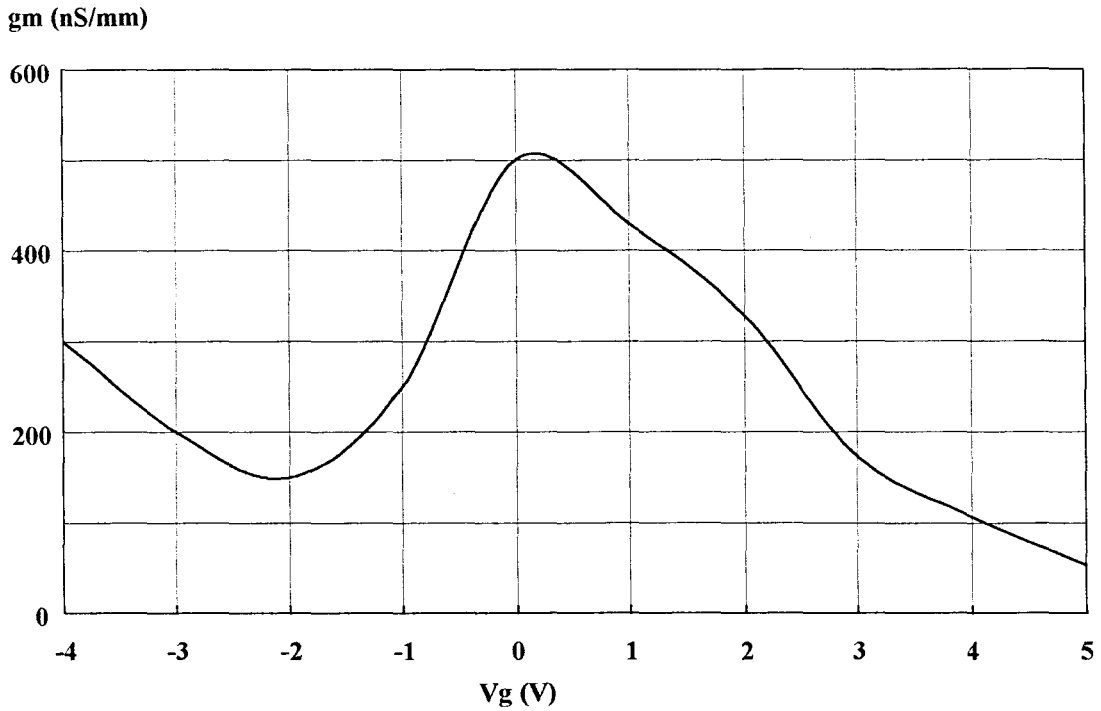


Figure III-27: Evolution de la transconductance en fonction de la tension de grille à Vd=-10V (transistor B).

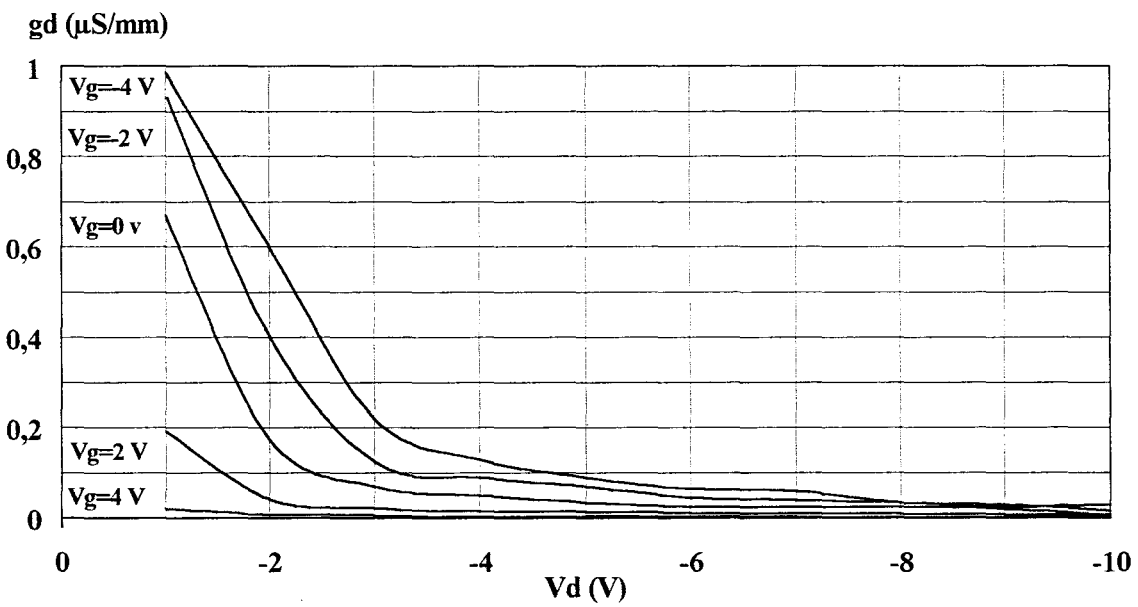


Figure III-28 : Evolution de la conductance en fonction de la tension de Vd pour différentes tensions de grille (transistor B).

celles relevées sur la courbe ε(Vdc) (figure III-7). La courbe Id-Vg (figure III-26) montre une saturation lorsque la tension Vg est fortement négative. Ceci pourrait s'expliquer par la diminution de la permittivité du PZT (rapport 5 entre 0 et 20V, figure III-7) liée à la saturation de la polarisation spontanée.

Pour aller plus loin dans les interprétations, il serait nécessaire de modifier le modèle de Sze pour tenir compte de la nature ferroélectrique du matériau en :

- introduisant une modification de la charge induite dans le canal liée à la polarisation spontanée du film ferroélectrique,
- en faisant intervenir le cycle P(E) du ferroélectrique,
- en considérant l'évolution de la polarisation dans le canal.

III-4-4 Mise en évidence d'un effet mémoire

Nous avons étudié l'évolution du courant de drain (Id) en fonction de la polarisation de grille (figure III-29). Nous voyons que le courant de grille décrit deux caractéristiques possibles : l'une pour Vg variant de +5 à -5V et l'autre pour Vg variant de -5 à+5V. Pour une même tension de grille, il y a deux valeurs de courant possibles, ce qui est directement lié aux propriétés d'hystérésis du PZT (figure III-7). C'est à notre connaissance, la première fois, qu'un effet mémoire est mis en évidence sur un transistor organique. Pour mieux comprendre ce comportement, des études complémentaires sont nécessaires.

III-5 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons montré les améliorations des performances apportées pour trois types de transistors :

Avec une monocouche d'OTS sur le SiO_2, nous avons montré un changement de fonctionnement du transistor entraînant une accumulation plus faible des porteurs à l'interface qui se traduit par :

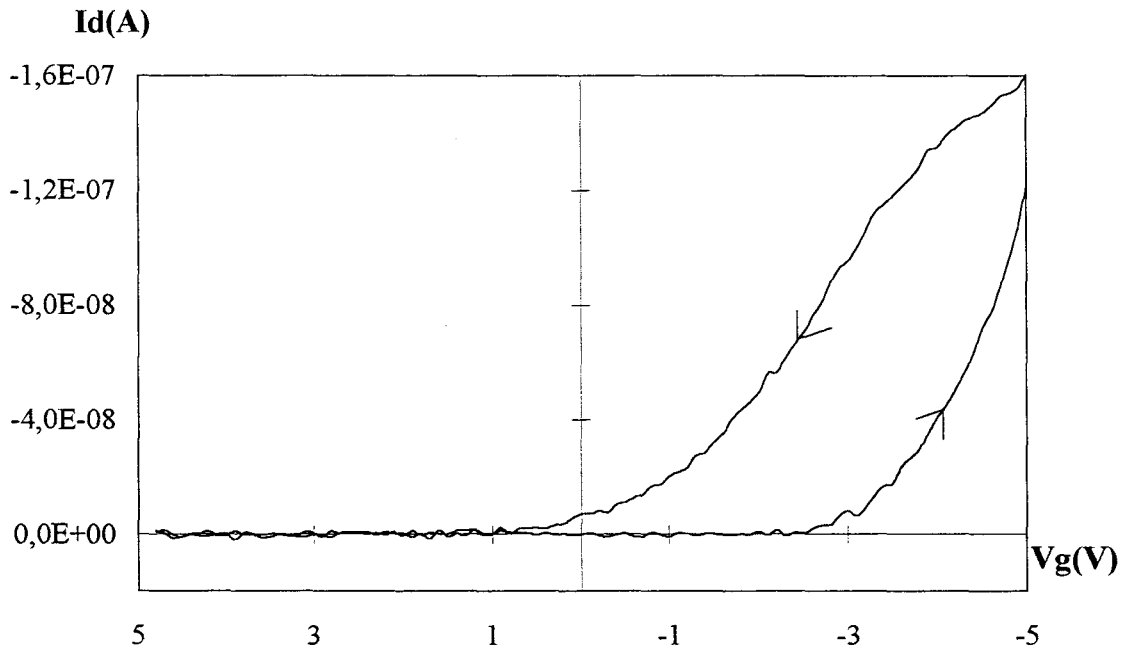


***Figure III-29** : Evolution du courant de drain en fonction de la tension de grille suivant le sens de variation de la tension de grille.*

– une tension de seuil réduite,

– un rapport Ion/Ioff de 10^6 pour une excursion de tension moindre.

Avec la monocouche auto-assemblée de TETS servant de grille et préfigurant les transistors tout-organiques, nous avons vu qu'il était possible :

– de réaliser des transistors submicroniques ayant un fonctionnement de type "canal long" jusqu'à une longueur de grille de 0.2µm. Pour des longueurs de grille plus faibles, un courant tunnel pourrait être responsable de la perte de commande du transistor,

– de transférer les étapes technologiques de la lithographie optique à la lithographie électronique. Il reste toutefois à mieux maîtriser les températures et les temps de recuit pour éviter de détériorer la couche active.

Avec le PZT comme isolant, nous avons obtenu :

– une tension de seuil de 2.5V, une pente sous le seuil de 1V/dec et un rapport Ion/Ioff de 10^4 pour une excursion de tension réduite (10V),

– une valeur de transconductance très importante (0.5µS/mm). A notre connaissance, c'est l'un des meilleurs résultats obtenus pour un transistor à couche active organique,

– un effet mémoire.

Toutefois, ce travail devrait être complété pour préciser l'effet mémoire mis en évidence tant sur le plan expérimental que théorique (extension du modèle de Sze au cas des transistors TFT à isolant ferroélectrique).

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

[1] J. B. BROSKA, N. SHAHIDZADEH and F. RONDELEZ.
Nature, 360, 719-721 (1992).

R. MAOZ and J SAGIV.
J. Colloid Interf Sci. , 112, 465, (1984).

[2] C.BOULAS, J. V. DAVIDOVITS, F. RONDELEZ and D. VUILLAUME.
Phys. Rev. Lett. , 76, 4797, (1996).

D VUILLAUME, J. V. DAVIDOVITS, J. COLLET, C. BOULAS. B. BROSKA, F. RONDELEZ
Appl. Phys. Lett., 69, 1646 ,(1996).

[3] O. THARAUD, J.COLLET, C. LEGRAND, A. CHAPOTON and D. VUILLAUME.
''Improved performances of organic FET using self-assembled monolayers'', ECME'97, Cambridge, Angleterre, (1997).

[4] C.A. ARAUJO, L. D. MC MILLAN, B .M. MELNICK, J. D. CUCHIARO, and J. F. SCOTT.
Ferroelectrics, 104, 241-245, (1990).

F. CHEN, Y. K. FANG, and M. J. SUN.
Appl. Phys. Lett. , 69, 5, (1996).

[5] G. VELU, E. CATTAN, B. JABER, D. REMIENS, H. JOIRE, and B. THIERRY.
SEE Journées d'études, 19-20 Mars, Limoges, France, (1996).

[6] B. SERVET, G. HOROWITZ, S. RIES, P. ALNOT, A. YASSAR, F. DELOFFRE, P. SRIVASTAVA, R. HAJLAOUI, P. LANG, and F. GARNIER.
Chem. Mater., 6, 1809-1815, (1994).

[7] J.COLLET.
Thèse de Doctorat de l'Université de Lille I, France, (1997).

[7bis] S. JAIN
IEEE Proc, 135 Pt, I, 163, (1988).

[8] J. PALOHEIMO, "Studies of the electronic properties of conjugated polymers : From dimerization to charge transport in polymeric transistors", University of Helsinsky, Finland, Ph D Thesis, (1993).

[9] J.COLLET, D. VUILLAUME, M BONNIER, O. BOULOUSSA, F. RONDELEZ, J. M. GRAY, K. KHAM, and C. CHEVROT.
Mat. Res. Soc. Fall Meeting, Boston, Etats-Unis, à paraître dans le MRS symposium proceeding, Vol 488, (1997).

[10] J.COLLET, C. LEGRAND, O. THARAUD, A. CHAPOTON, and D. VUILLAUME,
Mat. Res. Soc. Fall Meeting, Boston, Etats-Unis, à paraître, Vol 488, (1998).

[11] A. DODABALAPUR, L. TORSI, H. E. KATZ.
Science, 268, 270, (1995).

[12] Y. Y. LIN, D. J. GUNDLACH, S. F. NELSON, and T. N. JACKSON.
IEEE Trans. El. Dev. , 1088, (1995).

[13] K. LMIMOUNI

Thèse de Doctorat de l'Université de Lille I, France, (1997).

[14] O. THARAUD, G. VELU, D. REMIENS, C. LEGRAND et A. CHAPOTON.

J. Chim. Phys. , 95, 1363-1366, (1998).

[15] G.VELU.

Thèse de Doctorat de l'Université de Valenciennes, France, (1998).

[16] T. HACCART

DEA de l'Université de Lille I, France, (1996).

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons tout d'abord développé des technologies de réalisation de transistors organiques. Pour cela, nous avons utilisé des techniques de lithographie utilisé sur semi-conducteurs minéraux sur un polymère conducteur (plus particulièrement sur le sexithiophène) ce qui est original. On a montré qu'elles permettaient de réaliser les deux structures de transistors MISFET coplanaire inversée et empilée inversée quelles que soient les dimensions géométriques des transistors. Ensuite, une étude systématique des paramètres a été effectuée et a conduit aux conclusions suivantes :

- l'étude de la couche active a montré que le dépôt devait être effectué sur substrat chauffé à 140°C pour donner une mobilité optimale de $10^{-2}cm^2/V.s$, valeur proche des performances obtenues sur le sexithiophène,
- l'isolation des composants peut être réalisée à partir de trois procédés : gravure humide, gravure sèche et "lift-off". Ce dernier procédé a donné les résultats les plus intéressants. Par ailleurs, ce procédé est tout à fait original pour le dépôt d'une couche active d'un composant électronique, semi-conducteurs organique et inorganique confondus.
- l'étude des contacts source et drain a montré que l'or était plus intéressant que le platine qui réagit avec la résine optique. Elle a aussi indiqué que la structure empilée inversée donnait de meilleure performances (mobilité) quand la couche active organique est déposée à des températures inférieurs à 130°C.

L'ensemble de ces conclusions conduit à l'optimisation du process de réalisation de transistor à couche active de sexithiophène.

En tenant compte des résultats précédents et en utilisant des isolants originaux, on a réalisé trois transistors spécifiques. Le premier montre la place prépondérante de l'interface semi-conducteur/isolant dans les performances électriques. Le greffage d'une monocouche d'OTS sur l'oxyde de grille modifie les propriétés de la surface sur laquelle on dépose le matériau organique (tension de surface). Ceci conduit à une amélioration intéressante des

performances : une pente sous le seuil de 1.6 V/dec au. lieu de 4.8 V/dec, un rapport Ion/Ioff de 10^6 pour une excursion de tension de grille de 75V au lieu de 115V ou encore un gain de 25% en mobilité. Le second, utilisant une autre monocouche auto-assemblée de très faible épaisseur comme isolant, a permis de progresser dans la réduction des dimensions des transistors. Des dimensions submicroniques (Lg de 1µm à 50nm) ont été atteintes. La longueur de grille de 50nm est, à l'heure actuelle, la plus faible réalisée pour un transistor organique. On a montré aussi que ces transistors possédaient un bon contrôle du courant de drain par la tension de grille pour des longueurs de grille supérieures ou égales à 0.2µm. A ces longueurs, on a des pentes sous le seuil de 0.35V/dec, les plus faibles obtenues actuellement pour un transistor organique. Elles sont comparables à celles d'un TFT à base de silicium amorphe hydrogéné. Quand la longueur de grille passe sous 0.2µm, le comportement semble perturbé par un courant tunnel. Le dernier transistor utilise l'isolant ferroélectrique de forte permittivité (PZT). Il a des performances intéressantes comme une transconductance de 0.5µS/mm et des tensions de fonctionnement faibles pour un transistor organique (tension de drain inférieure à 10V, tension de grille entre -5 et 5V).

Ce travail est loin d'être d'exhaustif et plusieurs prolongements peuvent être envisagés :

- du point de vue technologique, l'amélioration des techniques de lithographie électronique (abaissement des recuits) et l'extension de ces techniques à d'autres matériaux organiques (pentacène, polyparaphenylène)
- l'étude en température des transistors submicroniques pour mieux comprendre leur fonctionnement,
- la poursuite de l'étude du PZT pour préciser l'effet mémoire,
- l'extension du modèle de Sze aux transistors à isolant ferroélectrique.

Abstract

The subject of this thesis concerns the realization and the characterization of organic MISFET transistors with conducting polymer acting as active layer.

In the first part, we review generalities about conducting polymers and the state of the art of organic transistors. Considering possible applications, this study has two main axis which we develop in the second and the third parts.

In the second part, we describe the polymer which we used (sexithiophene), the different techniques of realization and electrical characterization of transistors. Then, we proceed to an investigation of the influence of some parameters : structure, active layer, component isolation, source and drain contacts and transistor geometry. Finally, we specify standard parameter used in the next part.

In the third part, three transistors are realised using specific insulators : two of them are self-assembled monolayers and the third one is a ferroelectrical film. We then detail these insulators : nature, main technological and electrical properties.

The first transistor is realised with the first monolayer (OTS) deposited on the SiO_2 insulator. It transforms the insulator/semi-conductor interface and leads to improve TFT performances (subthreshold swing and threshold voltage).

The second transistor utilizes the second monolayer (TETS) as the gate insulator. Its very low thickness allows the realization of submicronic transistors with gate length (lg) varying from 1µm to 50nm. Results show two behaviors. The first one is a classical "long channel "behaviour when lg is higher than 0.2µm. On the contrary, the second one, under 0.2µm, shows a "short channel" behavior because of a possible tunnel effect current.

The last transistor use a ferroelectrical film (PZT) which has a high permittivity. Compared to a SiO_2 gate insulator based transistor, it allows to improve the main electrical performances of this transistor.

Results are discussed according to the Sze model, especially developped for the insulated-gate thin-film transistor (TFT).

UNIVERSITÉ DES SC. ET TECHN. BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE LILLE

Résumé

L'objectif de ce travail est la réalisation et l'étude de transistors MISFET organiques avec un polymère conducteur comme couche active.

Dans la première partie, nous rappelons quelques généralités sur les polymères conducteurs ainsi que l'état de l'art sur les transistors organiques. Celui-ci et les différentes applications visées permettent de fixer les deux axes de ce travail décrits dans une deuxième et troisième parties.

Dans la deuxième partie, nous présentons le matériau utilisé (sexithiophène), les différentes techniques expérimentales de réalisation et de caractérisation électriques des transistors. Nous étudions alors l'influence de plusieurs paramètres des transistors : structure, couche active, isolation des composants, nature et dimensions des contacts source et drain et épaisseur de l'isolant. Nous en déduisons des paramètres "standard" pour la suite de notre étude : dépôt sur substrat chauffé à 140°C, isolation des composants par "lift-off ", structure empilée inversée, ...

Dans la troisième partie, nous réalisons des transistors spécifiques obtenus à partir de trois isolants originaux : deux couches monomoléculaires et un film ferroélectrique. Nous décrivons la nature de ces films, la technologie pour les déposer et leurs caractéristiques électriques. Le premier transistor est réalisé à partir d'une des monocouches (l'OTS) qui, greffée sur l'oxyde de grille, permet de modifier les propriétés de l'interface isolant/semi-conducteur. Un étude comparative des performances d'un transistor avec et sans monocouche, montre une amélioration des performances avec la monocouche (tension et pente sous le seuil). La deuxième monocouche, utilisée directement comme isolant de grille de très faible épaisseur, permet la réalisation de transistors submicroniques (longueur de grille allant de 1µm à 50nm). Ils présentent deux types de comportement. Au dessus de 0.2µm, ils ont un comportement classique de type canal "long" alors qu'en dessous de cette longueur leur comportement est de type canal "court". Enfin, un troisième transistor est obtenu en utilisant un film ferroélectrique ($Pb(Zr,Ti)O_3$) de forte permittivité permettant une amélioration des principales performances électriques par rapport à celles d'un transistor à isolant de grille en oxyde silicium.

Les résultats sont interprétés à partir du modèle de Sze développé pour les transistors à film mince.

Mots-clés : Polymères conducteurs, Semi-conducteur organique, Transistor MISFET, Film monomoléculaire auto-assemblé, Sexithiophène, Isolant PZT.

Discipline : Electronique.

Laboratoire : Institut d'Electronique et de Microélectronique du Nord, Université de LILLE I, BP 69, 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex .