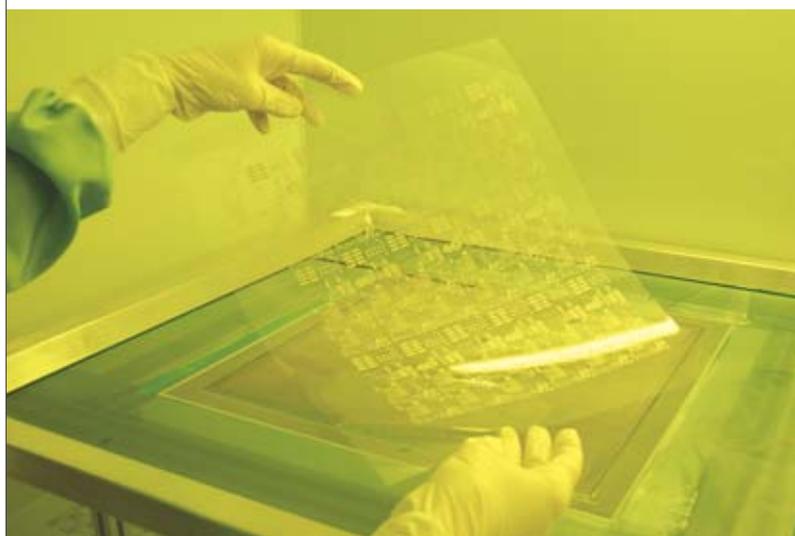


# Les nouvelles performances de l'optoélectronique organique

Découverts il y a une trentaine d'années, **les matériaux semi-conducteurs organiques (SCO) suscitent un intérêt croissant** pour les perspectives applicatives qu'ils ouvrent dans la réalisation de composants et dispositifs (opto)électroniques intégrés, conformables par des procédés de mise en œuvre à faible budget thermique sur de grandes surfaces.



Substrat plastique souple de grande dimension (30 x 30 cm) imprimé.

**L**es matériaux **semi-conducteurs organiques (SCO)** entrent dans la catégorie des matériaux moléculaires et **macromoléculaires** (molécules et **polymères**)  **$\pi$ -conjugués** présentant une alternance de liaisons saturées et insaturées. Cet agencement spécifique des liaisons entre atomes (par exemple, carbone, hydrogène, azote, soufre et oxygène) donne naissance à un comportement semi-conducteur, facilement ajustable par ingénierie moléculaire et macromoléculaire. Afin de permettre l'avènement d'une nouvelle filière d'électronique basée sur ces semi-conducteurs de nouvelles générations, les futurs efforts devront porter simultanément sur une meilleure compréhension de leurs relations structures/propriétés et sur l'adaptation des techniques classiques d'impression pour faciliter la mise en œuvre à bas coût de **composants électroniques** sur de grandes surfaces.

## Relations structures/propriétés

Pour les chercheurs, le défi consiste à moduler la structure chimique des SCO avec une double intention :

- ajuster finement leurs propriétés électroniques par ingénierie (macro)moléculaire de leurs systèmes  $\pi$ -conjugués ;
- conférer la solubilité nécessaire à leur mise en œuvre, par voie humide, en « décorant » leurs systèmes  $\pi$ -conjugués par des groupements solubilisants *ad hoc*.

En modulant ainsi la structure chimique des SCO, il devient alors possible de parvenir à une formulation d'encres organo/hydro-solubles ou à des solutions, directement utilisables dans des procédés d'impression ou de **dépôt à la tournette**, qui autoriseront l'impression et/ou le dépôt en **couches minces** de ces SCO et ainsi la réalisation des fonctions et composants de base recherchés pour cette électronique.

Néanmoins, établir une corrélation directe entre la constitution des briques de bases (molécules ou chaînes de polymères) et les propriétés électroniques extraites de dispositifs (sub)microniques, reste encore très problématique. La cause tient au fait que divers types de désordres (chimiques et structuraux), opérant à différentes échelles, viennent perturber la compréhension des processus de transport électronique et d'énergie dans ces matériaux SCO. Aussi, les chercheurs du Laboratoire structures et propriétés d'architectures moléculaires (SPrAM)<sup>(1)</sup> de l'Institut nanosciences et cryogénie (Inac), se sont-ils fixé pour objectif de lever ces verrous fondamentaux et de progresser vers les performances électroniques intrinsèques (hors effets de désordre) ultimes de ces matériaux organiques (macro)moléculaires fonctionnels. Augmenter les performances actuelles des premières générations des SCO macromoléculaires et moléculaires<sup>(2)</sup>, suppose préalablement d'identifier, d'analyser l'impact puis d'éradiquer les différentes sources de désordre. Il s'agit de la seule procédure possible pour obtenir des composants d'électronique organique à performances améliorées, et pour ouvrir la voie à une « circuiterie tout organique » de plus grande complexité, qui permettra de développer et d'intégrer des dispositifs dans les futures applications issues de la filière électronique organique.

## SCO moléculaires

Avec leur pureté chimique et leur organisation structurale parfaitement définie, les **monocristaux** de matériaux  $\pi$ -conjugués offrent des systèmes modèles pour étudier les propriétés de transport électronique ultimes des SCO. Ils permettent également d'en estimer les potentiels applicatifs dans des dispositifs d'électronique organique. Les chercheurs de l'Inac sont ainsi parvenus à modifier la technique de **croissance en phase vapeur** des SCO moléculaires et à laminer ces SCO par collage moléculaire (**interactions de van der Waals**) sur une structure de type **transistor à effet de champ** à grille arrière comportant des **électrodes** source et drain (or) enterrées dans le **diélectrique** de grille ( $\text{SiO}_2$ ). Grâce à cette avancée, il devient désormais possible d'obtenir des monocristaux de **rubrène** ultraminces (d'une épaisseur sub-micrométriques) conformables, capables d'atteindre des mobilités de 4,0 et 6,0  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  dans les régimes dits « linéaire et de saturation » d'un transistor à effet de champ (figure 1). Restait à exploiter les caractéristiques dimensionnelles de ces monocristaux de rubrène et les potentialités

(1) Il s'agit de l'Unité mixte de recherche (CEA, CNRS et université Joseph Fourier Grenoble I) 5819-SPrAM.

(2) Valeurs records de mobilités des porteurs de charges (trous et électrons) de 0,1-1,0  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  dans les SCO macromoléculaires et de 5-40  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  dans les SCO moléculaires.

exceptionnelles offertes de sonder localement le transport électronique à l'interface enterrée semi-conducteur organique/diélectrique de grille. En utilisant la **microscopie à force atomique** à sonde de Kelvin, sur un dispositif en cours d'opération, les chercheurs sont parvenus à identifier, par visualisation directe, analyser et quantifier *in situ* deux facteurs qui limitaient jusqu'alors les performances électriques des SCO :

- l'existence d'une chute de potentiel au contact source/rubrène, qui se traduit par une **résistance** de contact, laquelle limite intrinsèquement la capacité de modulation électrique du courant dans le canal du transistor;
- la corrélation entre la présence, ou l'absence, d'inhomogénéités électroniques (à l'interface SCO/diélectrique de grille dans le canal semi-conducteur) aux piégeages, ou non-piégeage, des porteurs de charges dans le canal du transistor.

Au-delà des recherches menées en vue d'obtenir de nouveaux SCO moléculaires dont la pureté et la stabilité à l'air seraient améliorées, ces résultats permettent de tracer les lignes de force autour desquelles doivent s'organiser les efforts pour améliorer les performances des dispositifs d'électronique. Ces priorités concernent notamment la gestion efficace des interfaces contact/SCO et diélectrique de grille/SCO.

### SCO macromoléculaires

Grâce à l'ingénierie macromoléculaire des SCO, les chercheurs savent désormais synthétiser à façon des polymères semi-conducteurs. Leurs propriétés électroniques peuvent être finement modulées en ajustant la composition chimique du système  $\pi$ -conjugué constituant le squelette des chaînes. Simultanément, leur solubilité peut être autorisée par la **fonctionnalisation** de celui-ci par des groupements pendants, favorisant une bonne interaction polymère/**solvant**. On obtient ainsi une plateforme matériau générique basée sur des matériaux à architecture en peigne semi-rigide<sup>(3)</sup> pour l'impression de composants et dispositifs (**opto**)électroniques.

Lors de la dernière décennie, les chercheurs ont obtenu de remarquables résultats dans la synthèse de nouvelles générations de polymères semi-conducteurs à structure et à stabilité chimique améliorées. Néanmoins, les valeurs de mobilité de porteurs de charge (**trous** et électrons) stagnent dans le régime  $0,1-1,0 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . La performance et la complexité des fonctionnalités des composants d'électronique organique imprimés s'en trouvent donc limitées. Deux facteurs l'expliquent :

- à l'échelle **nanométrique**, certains défauts structuraux intra-chaînes perdurent (par exemple, des repliements de chaînes), complexifiant le parcours des porteurs de charges sur ces chaînes et obligeant à recourir à des sauts inter-chaînes pour assurer une percolation électronique;
- aux échelles **mésoscopiques** et microniques, la nano ou micro-structuration hétérogène des couches actives en zones **amorphes** et cristallines, plus ou moins bien interconnectées, peu favorables à l'obtention de dispositifs à performances élevées; notons également que cet effet délétère peut se trouver aggravé par l'utilisation de SCO macromoléculaires présentant des indices de polymolécularité<sup>(4)</sup> élevés déviant très fortement de la valeur nominale.

(3) L'archétype est la famille des poly(3-alkylthiophène-2,5-diyl) apparue au début des années 1990.

(4) Distribution de longueurs de chaînes de même structure chimique déviant d'une valeur nominale égale à un pour un matériau idéalement monodisperse.

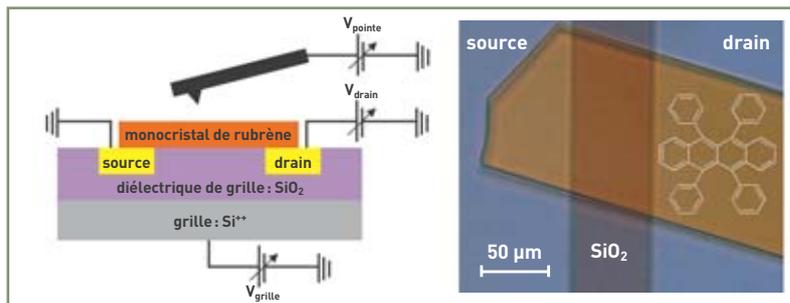


Figure 1. Transistor à effet de champ organique à base d'un monocristal de rubrène et configuration électrique d'étude par microscopie à sonde de Kelvin sur dispositif en fonctionnement : représentation schématique en coupe et vue de dessus par microscopie optique en lumière polarisée (insert : structure chimique du rubrène).

En étudiant l'auto-assemblage sur **HOPG** (pour *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*) de films (sub-monocouches et multicouches) de **poly(3-dodécylthiophène-2,5-diyl)**, par **microscopie à effet tunnel**, notre équipe a récemment permis de visualiser et d'identifier différents types de repliements de chaînes et de révéler le caractère polycristallin des monocouches de ce système modèle des SCO macromoléculaires.

Les chercheurs de l'Inac ont récemment obtenu trois avancées notables: la visualisation de la réparation des défauts intra-chaînes, un auto-tri des longueurs de chaînes, une augmentation significative des zones cristallines déclenchée par des recuits thermiques (figure 2). Ils ont également mis en évidence que ces processus fondamentaux, favorables à l'obtention de couches de semi-conducteurs macromoléculaires à performances améliorées, peuvent remarquablement se développer au-delà de la monocouche.

À l'instar des résultats obtenus sur les SCO moléculaires, l'étude d'un système modèle dédié aux SCO macromoléculaires indique deux pistes à suivre pour l'obtention d'une nouvelle génération de polymères semi-conducteurs à performances améliorées :

- la purification des SCO macromoléculaires de premières générations en matériaux polymères de masses moléculaires calibrées et présentant des indices de polymolécularité largement réduits, voire ultimement égale à 1,0 ;
- le **design** et la synthèse de nouvelles architectures macromoléculaires en peigne de hautes masses moléculaires

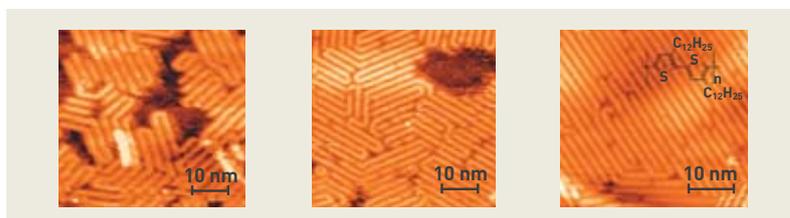


Figure 2. Images  $[52 \times 52 \text{ nm}^2]$  par microscopie à effet tunnel de chaînes de poly(3-dodécylthiophène-2,5-diyl) auto-assemblées sur graphite pyrolytique hautement orienté [taux de couverture sub-monocouche] immédiatement après dépôt à 293 K [panneau gauche] à partir d'une solution dont la concentration est de 8 microgrammes par litre dans le chloroforme, après un premier recuit à 400 K [panneau central] et après un second recuit à 467 K [panneau droit]. Insert du panneau droit : unité de répétition du poly(3-dodécylthiophène-2,5-diyl).  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$  : constitution chimique en atomes de carbone (12 atomes) et d'hydrogène (25 atomes) des chaînes paraffiniques solubilisantes *n*-dodécyles qui fonctionnalisent [en position 3 de l'hétérocycle thiophène] le squelette macromoléculaire  $\pi$ -conjugué de type poly(thiophène) pour former du poly(3-dodécylthiophène). *n* : il s'agit d'un formalisme permettant de simplifier la notation de la structure chimique d'un polymère, qui est constitué, comme son nom l'indique, d'une répétition [poly], de son unité de répétition [le « mer » en anglais]. *n* est le nombre de fois que se répète l'unité de répétition (structure chimique entre [ ]) du poly(3-dodécylthiophène); pour un polymère, ce nombre est élevé, généralement au moins supérieur à 20.

présentant une faible propension intrinsèque à développer des repliements de chaînes et permettant un réel contrôle de leur structuration.

### Mise en œuvre et applications

La mise en œuvre des polymères en voie liquide ouvre de nouvelles perspectives pour le développement d'une électronique plastique conformable, grande surface, produite à bas coûts. Parmi les applications visées figurent les écrans souples à base d'**OLED** imprimées, les systèmes d'identification **RFID** ou encore les capteurs. Depuis plus de cinq ans, une équipe pluridisciplinaire de physiciens, chimistes et électroniciens s'implique fortement dans cette thématique innovante au sein du Laboratoire des composants imprimés (LCI). Leurs travaux visent à l'intégration de fonctions électroniques de faibles complexités (**transistors**, capacités, inductances, mémoires), constituées de matériaux organiques, par des procédés d'impression. Ces recherches s'opèrent au sein de différents projets institutionnels financés par la Direction générale de la compétitivité, de l'industrie et des services (DGCIS/FUI Printronics) ou du 7<sup>e</sup> programme-cadre européen (PROETEX<sup>(5)</sup> et COSMIC<sup>(6)</sup>).

Ces dernières années, de nombreux verrous techniques ont pu être levés concernant la formulation des encres, la durée de vie des composants, la modélisation physique des dispositifs—des avancées ayant conduit à la réalisation d'une première bibliothèque **CMOS** (pour *Complementary Metal Oxide Semiconductor*), analogique et digitale permettant au *designer* de concevoir les premiers circuits logiques dédiés à des applications spécifiques. Ces circuits fonctionnent avec des tensions d'alimentation de 5V, compatibles avec des sources d'alimentation électrique portables. L'excellent positionnement des travaux du CEA à l'échelle internationale se concrétise par un portefeuille de plus de vingt brevets et par de nombreuses publications.

### Techniques d'impression

L'utilisation des techniques d'impression pour la fabrication des dispositifs et la formulation d'encres actives figurent comme les deux challenges majeurs de la thématique. En effet, l'évolution des outils de l'imprimerie traditionnelle a entraîné une diversification des domaines d'application de ces techniques et rendu possible leur intégration à des procédés industriels pour l'électronique. Aujourd'hui, l'impression par jet d'encre, la sérigraphie, l'**héliogravure** ou encore la **flexographie** restent les plus utilisées. Il s'agit de dépôts opérés à basse température, par voie humide, permettant d'intégrer de façon intime des fonctions (**résistances**, **diodes**, capacités) sur des substrats conformables de grandes dimensions. L'intérêt de ces procédés vient de leur coût très bas et des cadences de production élevées par rapport à celles de la microélectronique.

Afin de prendre toute la place qu'il convient dans ce challenge technologique, le CEA a créé la plateforme d'impression de composants pour les technologies de l'information et de la communication et les capteurs (Pictic) destinée au développement des technologies de l'électronique organique. Dédiée à la réalisation de systèmes fonctionnels

sur feuilles souples, elle offrira aux industriels une double opportunité: tester, à une échelle pilote, des matériaux et des procédés d'impression mais aussi fabriquer leurs premiers circuits prototypes imprimés. Ces équipements, qui fonctionnent en mode «feuille à feuille», réalisent des circuits de moyenne complexité avec des résolutions de motifs d'une dizaine de **microns**.

Pour leur industrialisation, les technologies de l'électronique organique devront préalablement fournir, aux concepteurs de circuits, des règles de dessin plus évoluées et compatibles avec les premières générations de produits. Elles devront également se doter d'outils de **modélisation** et de **simulation** adaptés. La mise au point de ces outils figure comme le second axe fort de recherche après le développement des procédés d'impression. Elle a été prise en charge par des ingénieurs électroniciens s'appuyant sur une génération stable et robuste de composants imprimés développés au Laboratoire des composants imprimés.

### Applications

L'électronique organique vient en complément de l'électronique inorganique du silicium, du fait de ses performances électriques en retrait. Plutôt qu'une compétition stérile entre les deux technologies, le futur tend plutôt vers un élargissement du marché existant de l'électronique traditionnelle. De nouvelles applications devraient ainsi voir le jour, tirant profit du faible coût de production et du caractère «grande surface conformable» de la filière organique. Des secteurs très variés en bénéficieront : **photovoltaïque**, signalisation, étiquettes radiofréquence (RFID) ou encore les capteurs chimiques de pression ou de température.

La Direction de la recherche technologique (DRT) a consacré les premières années de recherche au développement de procédés d'impression dédiés aux transistors unitaires puis aux circuits fonctionnels CMOS. Aujourd'hui, l'activité se diversifie et de nouveaux dispositifs sont étudiés comme les composants passifs de type filtres radiofréquence, les **diodes électroluminescentes** ou les **photo-détecteurs** organiques. Parmi les retombées majeures des activités entreprises par le Laboratoire d'innovation pour les technologies des énergies nouvelles et les nanomatériaux (Liten) et des savoir-faire acquis en matière d'impression, figure la création de la nouvelle **société Isorg**, spécialisée dans la conception et la fabrication de photo-détecteurs organiques. Mais de manière plus générale, ces technologies visent le secteur des Systèmes intelligents intégrés (SII) et principalement celui des applications nomades. Aujourd'hui, l'électronique organique se présente comme une technologie de rupture qui pourrait bien mener à l'émergence d'une nouvelle filière de technologies destinée à l'information, à l'énergie, à la santé et aux loisirs. Selon le cabinet d'expertise **IDTechEx**, spécialisé dans les nouvelles technologies, cette filière devrait occuper un marché global d'environ 300 milliards de dollars d'ici à 2030. Il s'agit d'un résultat équivalent à celui de l'industrie CMOS traditionnelle en 2009<sup>(7)</sup>.

➤ **Benjamin Grévin** et **Patrice Rannou**  
Institut nanosciences et cryogénie (Inac)  
Direction des sciences de la matière  
CEA Centre de Grenoble

➤ **Christophe Serbutoviez** et **Flore Sonier**  
Institut Liten (Laboratoire d'innovation  
pour les technologies des énergies nouvelles  
et les nanomatériaux)  
Direction de la recherche technologique  
CEA Centre de Grenoble

(5) Projet intégré européen de développement de textiles à base de fibre de verre vestimentaire pour améliorer la sécurité des personnels d'urgence, notamment des pompiers, et pour les civils blessés, visant à optimiser leur gestion de survie.

(6) *Complementary Organic Semiconductor and Metal Integrated Circuits*.

(7) Source: *Strategic Research Agenda – by Organic Electronics Association*.