

**Date limite d'inscription :** 15 juillet 2008

**Frais d'inscription :** 60 €  
-déjeuners et pauses café inclus-

**Mode de règlement :**

- Chèque bancaire à l'ordre de l'Agent Comptable de l'ENSCP
- Bon de commande administratif (pour le compte de l'atelier Colloque Polymères et Photovoltaïque) à l'adresse suivante :

Mme Roulinat  
LCPO – ENSCP  
16 avenue Pey-Berland  
33607 Pessac cedex

- Virement bancaire (☎ 05 4000 2235 Mme Gonçalves de Carvalho)

---

LCPO, ENSCP, 16 av. Pey-Berland, 33600 PESSAC

☎ +33 (0)5 4000 8488 Dr Cloutet  
☎ +33 (0)5 4000 8486 Mme Roulinat Secr.  
☎ +33 (0)5 4000 8487

[opv@enscpb.fr](mailto:opv@enscpb.fr)  
<http://recherche.enscpb.fr/lcpo/>

# ATELIER POLYMÈRES & PHOTOVOLTAÏQUE

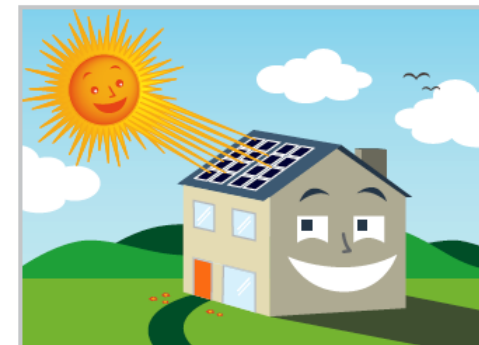
**BORDEAUX (ENSCP)**  
**14-15 octobre 2008**

Organisé par



*THE SUN,*

an energy available for free which can be used in many ways

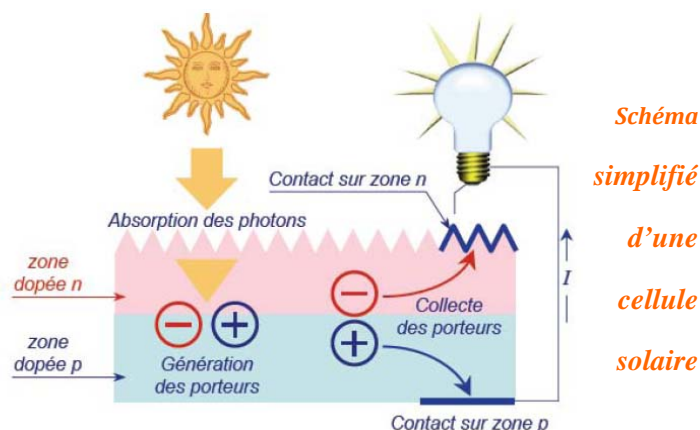


from  
European  
Photovoltaic  
Industry  
Association

## OBJECTIFS

L'organique photovoltaïque sur support souple représente très certainement une technologie prometteuse aux enjeux environnementaux et économiques indéniables. La genèse de cet atelier, qui s'inscrit dans les "ateliers de prospective" organisés par le GFP, part du constat que les polymères peuvent jouer un rôle essentiel dans la mise au point de nouveaux matériaux actifs et passifs pour le développement des futures cellules photovoltaïques organiques (OPV).

L'objectif de l'atelier "Polymères et Photovoltaïque" est de rassembler les communautés scientifiques universitaires et industrielles des chercheurs impliqués dans cette thématique en pleine émergence. Un état de l'art incluant les développements les plus récents dans les différentes approches du photovoltaïque sera réalisé par des conférenciers invités. Des communications orales et affichées permettront d'illustrer par des résultats récents certains de ces développements. On cherchera à dégager des conclusions claires sur la situation actuelle des polymères dans ce secteur, à identifier les verrous qui limitent leur développement et à préciser les opportunités qui peuvent être saisies.



*Schéma simplifié d'une cellule solaire*

## PROGRAMME SCIENTIFIQUE

### Conférenciers invités

**Gilles Dennler**, Konarka, LIOZ (Linz Institute for Organic Solar Cells) Austria  
*Cellules solaires organiques à base de polymères conjugués: état de l'art et perspectives industrielles*

**Olivier Palais**, IM2NP (Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence) Université Paul Cézanne, Marseille, France  
*Cellules photovoltaïques: la filière silicium cristallin aujourd'hui et demain*

**Stéphane Guillerez**, INES-RDI, Le Bourget du Lac, France  
*Description et mode de fonctionnement des OPV*

**Laurence Lutsen**, IMEC, Hasselt University, Diepenbeek, Belgium  
*Elaboration des polymères à propriétés photovoltaïques et leurs voies de synthèse*

**Georges Hadziioannou**, LIPHT (Laboratoire d'Ingénierie des Polymères pour les Hautes Technologies), ECPM, ULP, Strasbourg, France  
*Quelle(s) influence(s) ont la morphologie et la nanostructure du film polymère actif sur les performances des cellules photovoltaïques ?*

**Didier Chaussy**, LGP2 (Laboratoire Génie des Procédé Papetiers) Saint Martin d'Hères, France  
*Caractéristiques des encres et réalisation des films par imprimerie pour la fabrication des modules photovoltaïques*

**Ardeshir Momtaz**, Solvay S.A., Brussels, Belgium  
*Matériaux passifs pour OPV : cahier des charges et solutions actuelles*

Table ronde animée par M. **Didier Marsacq** (CEA-Liten, Grenoble)

Des communications orales (20 min) et par affiches couvrant le domaine du photovoltaïque organique sont parties intégrantes du programme

Date limite de soumission ⇨ 15 juillet 2008  
(Titre + Résumé ½ page)

## "Polymères et Photovoltaïque"

Un atelier de prospective sur le thème "Polymères et Photovoltaïque" a été organisé à Bordeaux les 14-15 octobre 2008 suite à l'analyse faite par la cellule Veille technologique et Prospective sur les Polymères (V2P) du GFP que les polymères avaient probablement une place à prendre dans la mise au point des futures cellules photovoltaïques organiques (OPV). L'objectif de l'atelier "Polymères et Photovoltaïque" était non seulement de rassembler les communautés scientifiques universitaires et industrielles des chercheurs impliqués dans cette thématique en pleine émergence mais aussi d'échanger avec des chercheurs étudiant d'autres approches scientifiques du domaine. Un état de l'art incluant les développements les plus récents dans les différentes approches du photovoltaïque a donc été réalisé par des conférenciers invités. Des communications orales et affichées ont également permis d'illustrer certains développements récents. Les sujets abordés au cours de cet atelier ont aussi bien traité de la chimie et de la physico-chimie de matériaux actifs ou passifs que des aspects plus technologiques sur la fabrication et la mise au point des dispositifs.

Cet atelier a connu un vif succès et a rassemblé quelque 120 participants parmi lesquels 25% de collègues du milieu industriel. Toutefois, on pourra regretter l'absence de membres du GFP "étrangers" au domaine traité. Un plus grand brassage d'idées, d'expériences et de compétences diverses entre les adhérents du GFP de tous domaines aurait été souhaitable pour permettre l'émergence de nouvelles idées utiles à l'évolution de la thématique. Comme souligné dans l'article d'Ardeshir Momtaz (cf. ci-après), un véritable défi est à relever dans la mise au point de films polymères ayant des propriétés barrière efficaces pour l'encapsulation des dispositifs. Cette question majeure devrait pouvoir être discutée avec des spécialistes des membranes ! De son côté, Gilles Dennler de l'entreprise Konarka (principale entreprise internationale actrice dans le secteur du photovoltaïque organique souple) a exprimé le souhait qu'un plus grand nombre de chimistes des polymères et plus généralement de la communauté du GFP s'intéresse au domaine pour mettre au point de nouveaux matériaux actifs pour les cellules photovoltaïques organiques.

Les principales idées fortes et défis à relever qui ont émergé de cet atelier en vue de promouvoir le photovoltaïque organique souple peuvent se décliner en cinq axes de recherches (non exhaustifs):

- Les polymères passifs pour les supports et l'encapsulation;
- Les matériaux hybrides polymères/inorganiques (e.g. polymère semi-conducteur/silicium);
- Les polymères "donneurs" d'électrons pour une meilleure adéquation avec le spectre solaire et pour une maximisation des caractéristiques électroniques;
- Les polymères "accepteurs" d'électrons comme une alternative à "l'incontournable" PCBM<sup>1</sup>;
- Les matériaux d'électrodes.

*Je tiens à remercier vivement tous ceux qui ont permis l'organisation et le bon déroulement de cet atelier, tant les sponsors (Arkema, CEA, CNRS, Daxtec, ENSCPB, GFP, Institut Carnot MIB, MRCT, Région Aquitaine, Solvay, Université Bordeaux 1) que les acteurs locaux, à savoir tous les personnels permanents et non-permanents des laboratoires LCPO et IMS.*



Par rapport aux matériaux traditionnels, que sont les verres, s-clés joués par les copolymères séquencés et greffés dans les principaux scénari où les polymères de synthèse sont acteurs sur la scène des nanomatériaux et nanotechnologie

---

<sup>1</sup> Dérivé fullerène (Phenyl-C<sub>61</sub>-Butyric acid Methyl ester)

# CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES: LA FILIERE SILICIUM CRISTALLIN AUJOURD'HUI ET DEMAIN

Olivier PALAIS

IM2NP UMR 6242 Université Paul Cézanne - Aix-Marseille III 13397 Marseille - Cedex  
[olivier.palais@univ-cezanne.fr](mailto:olivier.palais@univ-cezanne.fr)

La recherche dans le domaine de la conversion photovoltaïque (PV) connaît aujourd'hui une activité de plus en plus soutenue sur tous les continents. Cette activité soutenue s'appuie sur un développement industriel présentant une croissance extraordinaire de l'ordre de 40% par an. Il est très probable dans le contexte mondial actuel que cette croissance perdure encore plusieurs années, notamment grâce à la prise de conscience des problèmes liés à l'environnement. En outre, dans la situation économique morose mondiale le développement de ces filières pourrait bien contribuer à une dynamisation de l'activité économique. Incontestablement, l'Asie avec la Chine, mais surtout le Japon, ont la plus forte activité dans ce domaine au travers de la conversion photovoltaïque sur silicium cristallin. A eux deux ils représentent près de 50% de la production mondiale depuis 2005, selon les chiffres officiels de l'IEA (International Energy Agency). L'Europe arrive pour l'instant en seconde position avec la domination Allemande, notamment grâce à des centres de recherche tels que le Fraunhofer Institut, le Hahn Meitner Institut, ou l'ISC Konstanz et des géants de l'industrie PV comme Q-Cells. A noter que Q-cells est passé numéro 1 mondial en 2008.

Entreprises/ Companies	Pays/ Country	Production/Production	Capacité/Capacity
		2006	2007 <sup>a</sup>
Q-Cells	Allemagne/Germany	253	389
Sharp	Japon/Japan	434	363
Suntech Power	Chine/China	158	327
Jiyocera	Japon/Japan	180	207
First Solar	Etats-Unis/USA	60	207
Motech	Taiwan/Taiwan	102	196
Sanyo	Japon/Japan	155	165
SunPower	Etats-Unis-Philippines/USA-Philippines	62	150
Baoding Yingli	Chine/China	35	143
Solarworld/Deutsche Solar	Allemagne/Germany	86	130
Mitsubishi	Japon/Japan	111	121
BP Solar	Royaume-Uni-Etats-Unis/USA-UK	86	102
JA Solar	Chine/China	25	113
Solarfun	Chine/China	25	88
Isafoton	Espagne/Spain	61	85
Autres industriels/Other industrials		640	948
Total UE/EU		2 474	3 733

<sup>a</sup> Prévision/Preliminary

© IFARES PV NEWS, MARS 2008

Figure 1 : Principaux fabricants mondiaux de cellules photovoltaïques en 2007. [1]

Le rendement de conversion moyen de ces cellules « commerciales » en silicium cristallin se situe entre 13 et 18%, soit 130 Wc/m<sup>2</sup> à 180 Wc/m<sup>2</sup>. Rappelons que Schockley et Queisser [2] ont montré que le rendement théorique limite d'une simple jonction est d'environ 30%. Dans le cas d'une cellule « jonction PN en Si », plusieurs facteurs limitent en effet ce rendement. Le premier facteur est la « qualité électrique » du matériau, traduite en durée de vie volumique des porteurs minoritaires ( $\tau_b$ ) ou en longueur de diffusion. Cette durée de vie est parfois très hétérogène dans le silicium multicristallin (figure 2). Les impuretés métalliques et les défauts cristallographiques contribuent à la limitation de  $\tau_b$ . Il est

donc important de pouvoir extraire ou neutraliser ces défauts pour préserver le rendement de conversion. Cependant le procédé classique d'élaboration des cellules photovoltaïques en silicium contribue sensiblement à cette passivation [3]. Les recombinaisons en surfaces sont aussi à l'origine de la limitation du rendement en limitant la durée de vie effective, c'est-à-dire celle que « voit » la cellule et qui résulte à la fois des recombinaisons qui ont lieu en volume et en surface. En plus de ces limitations électriques on peut également ajouter les limitations optiques dont notamment les pertes de photons par réflexion à la surface.

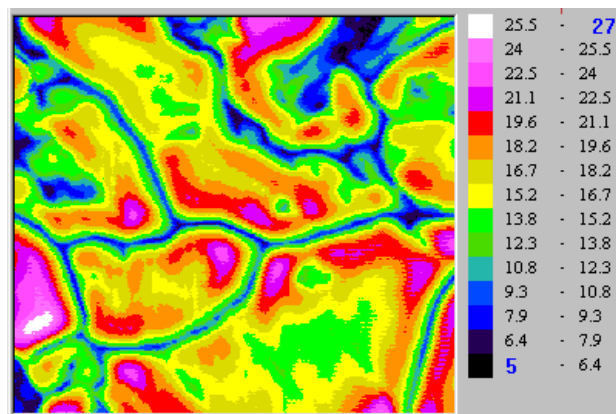


Figure 2 : Cartographie de durée de vie volumique dans un échantillon de Si multicristallin (1 cm x 1 cm).

A ces limitations physiques viennent s'ajouter de nouveaux problèmes. Victime de son succès la filière PV silicium doit faire face à la pénurie de silicium charge, ce qui implique le développement de productions spécifiques de « charge de qualité solaire ». Le projet « SOLAR NANO CRYSTAL » et la création d'une usine de fabrication de Si charge de qualité solaire, usine SiPro à St Auban (04) est l'une des voies pour apporter une solution à ce problème. Le silicium de qualité solaire peut aussi être obtenu par purification dans une torche à plasma d'un silicium de qualité métallurgique [4]. De fait, ce matériau est chargé de contaminants, de dopants et de défauts cristallographiques ce qui rend indispensable des études structurales et électriques poussées. Dans la continuité logique de ces recherches sur le Si de qualité solaire se pose le cas du silicium de type n. Alors que l'ensemble de la filière PV Si est basée sur le Si de type p, utiliser du Si de type n présente plusieurs intérêts. Ces recherches pourraient déboucher sur des cellules à contacts arrières interdigités permettant de franchir la barre des 20% de rendement de conversion avec du silicium multicristallin. L'autre aspect très intéressant du Si de type n est sa meilleure tolérance aux impuretés que le type p, or le Si de qualité métallurgique, qui contient évidemment davantage d'impuretés, est souvent de type n pour des raisons physico-chimiques liées à sa purification.

Toutes ces études concernent toujours la première génération de cellules solaires (figure 3), c'est-à-dire la jonction PN élaborée pour la première fois en 1954 mais qui représente à l'heure actuelle encore plus de 90% du marché photovoltaïque ! (cf. figure 3). Celle limitée théoriquement à 30% de rendement de conversion.

La cellule Si de première génération est schématisée par la figure 4. Il s'agit d'une « macro » jonction PN, réalisée sur un substrat Si (généralement de type p)

chimiquement texturé en surface pour améliorer la collecte des photons.

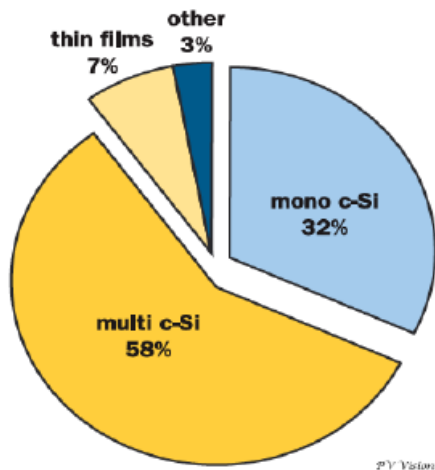


Figure 3 : Distribution de la production de cellules selon les différentes technologies

Après la formation de la jonction par diffusion phosphore (couche n+) un dépôt de nitrure de silicium hydrogéné est effectué dans le double but de passiver électriquement la surface et de réaliser une couche antireflet. Les contacts électriques avant et arrière sont alors réalisés.

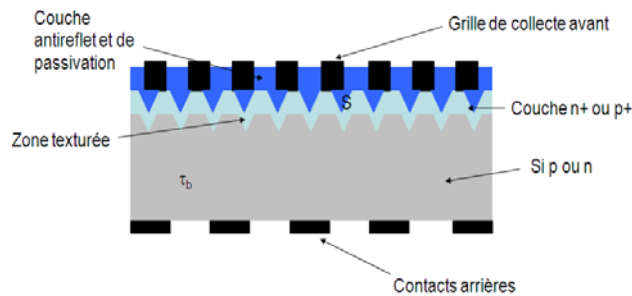


Figure 4 : Synoptique d'une cellule photovoltaïque silicium.

Les caractéristiques types d'une telle cellule Si commerciale sont actuellement :

- Base de type p :  $\rho = 1,5 \Omega \cdot \text{cm}$  ( $N_A = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ )
- Durée de vie des porteurs minoritaires pour mc-Si :  $\tau = 10 \mu\text{s}$  ( $L_n = 169 \mu\text{m}$ )
- Surface :  $156 \text{ cm}^2$  (125 mm x 125 mm)
- Epaisseur : 200  $\mu\text{m}$
- Face avant : Diffusion N+ profondeur jonction : 0,7  $\mu\text{m}$  et  $R_{\square} : 220 \Omega/\square$
- Texturation - C.A.R (R=10%)
- Face arrière : Diffusion P+ profondeur jonction : 3  $\mu\text{m}$  et  $R_{\square} : 2,65 \Omega/\square$
- R série :  $R_s = 0,005 \Omega$  et R shunt :  $R_{SH} : 2 \Omega$

Ce qui conduit sous AM1.5G à environ une densité de photocourant  $J_{cc} = 35 \text{ mA/cm}^2$  et une tension de circuit ouvert  $V_{CO} = 0.6 \text{ V}$ .

Un autre moyen de lutter contre la pénurie de charge, est bien entendu la réalisation de jonctions en couches minces telles que les cellules de type CIS, CdTe, [5]... Cependant le silicium jusque là utilisé pour des cellules « massives » n'a pas dit son dernier mot. Une première

solution est la réalisation de cellules Si en tirage continu sur ruban de carbone. C'est le projet de Solarforce qui prévoit de concevoir des cellules Si d'environ 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Mais le Si vise également les vraies couches minces ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) grâce notamment au pouvoir passivant de l'hydrogène dans les matériaux amorphes ou polymorphes [6]. Cette dernière avancée permet d'envisager la réalisation de cellules Si à double ou triple jonctions en couches minces avec des rendements de conversion de 15%. D'autres pistes sont actuellement à l'étude sur la réalisation de cellules Si à base de nanofils, pour obtenir des couches minces et souples à l'instar des autres filières couches minces.

Aujourd'hui suivant les concepts mis en œuvre, les rendements de conversion atteignent 20.3% sur Si multicristallin et 24.7% sur Si monocristallin [7].

Type of solar cell	Highest reported small area cell efficiency			Highest reported module efficiency		
	Efficiency (%)	Area (cm <sup>2</sup> )	Reference	Efficiency (%)	Area (cm <sup>2</sup> )	Reference
Crystalline Si	24.7	4.0	UNSW, PERL <sup>1,2</sup>	22.7	778	UNSW/Cochemann <sup>3</sup>
Multicrystalline Si	20.3	1.0	FHG-ISE <sup>4</sup>	15.3	1017	Sandia/HEM <sup>5</sup>
Amorphous (and nanocrystalline) Si	10.1	1.2	Kaneka, single junction <sup>6</sup>	10.4	905	USSC <sup>7</sup> , triple junction <sup>7</sup>
$\mu\text{-Si}/\text{Si}/\text{H}$ micro-morph cell	11.7	14.2	Kaneka, minimodule <sup>8</sup>	11.7	14.2	Kaneka, minimodule <sup>8</sup>
HIT <sup>9</sup> cell	21.8	100.4	Sanyo Corporation <sup>9</sup>	17.3	11 000	Sanyo Corporation <sup>9</sup>
GaAs cell	25.8	3.9	Kopin Corporation <sup>10</sup>	Not relevant	Not relevant	
InP cell	21.9	4.0	Spire Corporation <sup>11</sup>	Not relevant	Not relevant	
GaInP <sub>2</sub> /GaAs/Ge multijunction cell	39.3 <sup>*</sup>	0.4	Spectrolab, concentrator <sup>12</sup>	Not relevant	Not relevant	
CdTe	16.5	1.0	NREL <sup>13</sup>	10.7	4874	BP Solar <sup>14</sup>
CIGS <sup>15</sup>	19.5	0.4	NREL <sup>15</sup>	13.4	3459	Showa Shell <sup>16</sup>

<sup>1</sup> UNSW, University of New South Wales.  
<sup>2</sup> PERL, passivated emitter rear locally diffused.  
<sup>3</sup> FHG-ISE, Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems.  
<sup>4</sup> USSC, United Solar Systems Corporation.  
<sup>5</sup> HIT, heterojunction with intrinsic thin layer.  
<sup>6</sup> NREL, National Renewable Energy Laboratory.  
<sup>7</sup> CIGS, copper indium gallium diselenide.  
<sup>\*</sup> Boeing-Spectrolab (Sylmar, CA) announced a 40.7% efficient cell under 240x concentrated light in December 2006 (unpublished).

Figure 5 : Rendements « records » obtenus pour filière inorganique

Les recherches en cours, doivent bien entendu être menées à terme, mais d'autres voies doivent être ouvertes. Le développement de la filière dite 3G (pour troisième génération) visant les hauts rendements de conversion ( $\eta > 30\%$ ) est une condition sine qua non à moyen terme pour l'avenir du photovoltaïque. Pour cela nous devons nous tourner vers les nanotechnologies et profiter ainsi de l'avancée considérable qu'elles apportent. De nouveaux matériaux nanostructurés permettent une extension du spectre d'absorption par modification du gap afin de mieux bénéficier de la partie visible du spectre solaire. Cette extension spectrale doit conduire à une augmentation significative du rendement de conversion. En effet, le rendement de conversion théorique de telles cellules est supérieur à 40% [8]. Ces nouvelles cellules « silicium » vont certainement se développer en parallèle avec les nouveaux procédés d'élaboration de cellules en couches minces et de cellules organiques.

La réalisation d'une telle cellule est possible en « tout silicium », en utilisant du silicium nanostructuré dont le gap est voisin de 1,7eV. On peut ainsi réaliser des cellules tandem à base d'un matériau abondant et non

toxique, suivant l'assemblage schématisé sur la figure 6. La cellule de grand gap en silicium nano structuré placée au dessus absorbe les courtes longueurs d'onde alors que la cellule en Si « classique » absorbe les longueurs d'ondes supérieures.

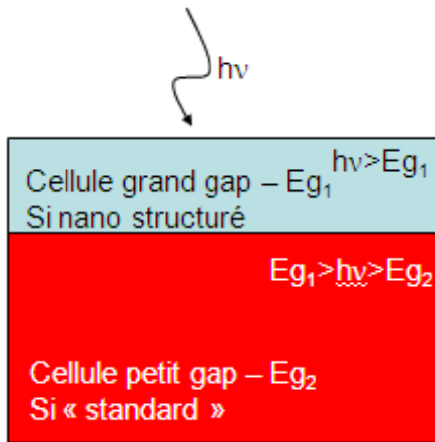


Figure 6 : Principe de la cellule tandem tout Si – rendement de conversion théorique : 44%

La cellule en silicium nanostructuré (gap ~1.7 eV) fait actuellement l'objet de plusieurs études basées sur diverses méthodes d'élaboration de nanocristaux ou de nanofils.

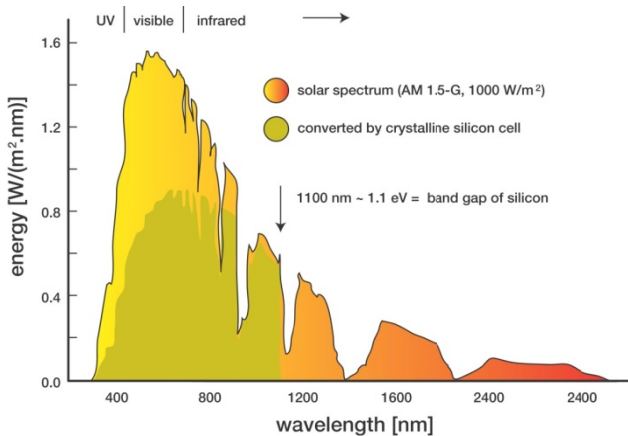


Figure 7 : Spectre solaire et spectre d'absorption du silicium.

Une autre solution que les cellules multijonctions permet de viser les hauts rendements de conversion, c'est l'approche photonique. Contrairement aux cellules multijonctions qui sont conçues pour absorber au mieux le spectre solaire (figure 7), l'approche photonique « adapte » les photons à la physique de la cellule. Ainsi on cherche à combiner les énergies de plusieurs photons, dont l'énergie de chacun ne peut créer une paire de porteurs libres, pour créer un seul photon d'énergie compatible avec le gap de la cellule. C'est la « up conversion » qui est schématisée par la figure 8. De tels convertisseurs utilisent généralement le rayonnement de photons infrarouges convertis par un matériau à base de terres rares. Actuellement le gain en rendement n'est pas encore très élevé, mais cela demeure une piste intéressante [9], car valable quel que soit la filière photovoltaïque, c'est-à-dire Si traditionnelle, couches minces ou organique. En complément de la up-conversion, citons également la down-conversion dont le

but est de transformer cette fois les photons de trop haute énergie en deux photons d'énergie compatible avec le gap du matériau. Ces convertisseurs optiques utilisent généralement des terres rares.

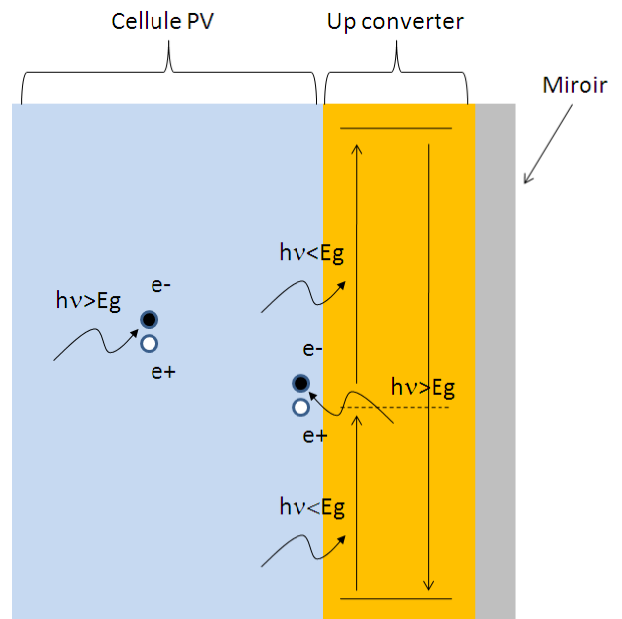


Figure 8 : Schéma de principe de la conversion multiphotons (up conversion)

Dans la même idée quelques points de rendement peuvent être gagnés en introduisant des « impuretés photovoltaïques » ou des défauts étendus dans le Si. Ces impuretés créent un niveau intermédiaire non recombinant dans la bande interdite, qui à la manière du cas précédent offre un niveau relai permettant de créer des porteurs libres en combinant les énergies de photons inférieures à celle de la bande interdite (figure 9).

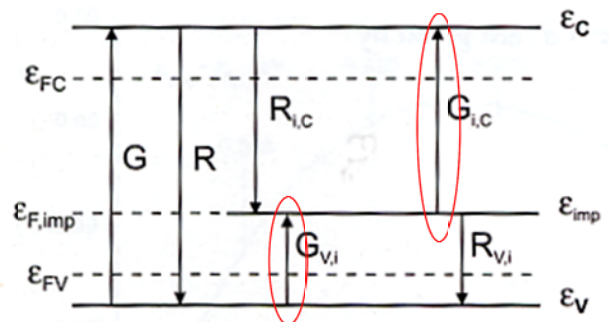


Figure 9 : utilisation d'impuretés photovoltaïques

Cette présentation non exhaustive de la filière silicium actuelle et de ces évolutions futures, démontre bien que malgré l'essor de nouvelles filières photovoltaïques prometteuses en couche minces inorganiques ou organiques, le silicium a encore un grand avenir. Le silicium devrait permettre de réaliser des cellules à haut rendement de conversion dans un futur proche grâce au développement des nanotechnologies. Et n'oublions pas qu'en France le parc nucléaire permet de fournir environ 70 000 MW pour répondre aux besoins en énergie, quand on connaît la puissance fournie par une cellule solaire il est évident que non seulement il y a de la place pour toutes les filières, mais on peut affirmer qu'il faut toutes les filières !

## Remerciements.

La publication de cet article a été possible grâce aux organisateurs du Colloque "polymères et photovoltaïque" qui c'est tenu à Bordeaux les 14 et 15 octobre 2008, notamment le LCPO de l'ENSCP et le GFP : qu'ils en soient remerciés.

## Références bibliographiques

1. PV NEWS mars 2008
2. W. Shockley, H.J. Queisser, J. Appl. Phys. 32 (1961) 510.
3. S. Dubois, O. Palais, M. Pasquinelli, P.J. Ribeyron, S. Martinuzzi « Effect of intentional bulk contamination with

- iron on multicrystalline silicon » - Journal of Applied Physics (2007) 102 (8)
4. J. Degoulange, I. Perichaud, C. Trassy , S. Martinuzzi - Multicrystalline silicon wafers prepared from upgraded metallurgical feedstock - Solar Energy Materials & Solar Cells 92 (2008) 1269– 1273
5. A. Romeo et al., Progress in photovoltaics, 12 (2004) 93.
6. P. Roca i Cabarrocas, Th. Nguyen-Tran, Y. Djeridane, A. Abramov, E. Johnson and G. Patriarche, J. Phys. D: Appl. Phys. 40 (2007) 2258-2266.
7. *Materialstoday* , november 2007, volume 10, number 11
8. M.A. Green - Third generation photovoltaics: solar cells for 2020 and beyond- Physica E 14 (2002) 65 – 70
9. P. Gibart et al., Proceeding of the 13<sup>th</sup> solar energy conference, Kluwer (1995), P.85

•

# LA PLACE DES MATERIAUX POLYMERES « PASSIFS » DANS LES APPLICATIONS EN ELECTRONIQUE ORGANIQUE

## Ardé chir MOMTAZ

SOLVAY RESEARCH & TECHNOLOGY  
310 rue de Ransbeek, 1120 Bruxelles

Les matériaux organiques sont de plus en plus appelés à remplacer les matériaux conventionnels dans des fonctions telles que l'émission de lumière (OLED ; Organic Light Emitting Diode), transformation de la lumière en électricité (OPV ; Organic Photovoltaic), mémoires, transistors... Les raisons invoquées pour cet engouement sont multiples ; énergies renouvelables (OPV), faible consommation électrique (OLED), production des grandes surfaces et les bas coûts de production associés.

Ces matériaux, surtout ceux à base de polymère, de par leur solubilité ont la faculté d'être déposés ou imprimés. Ceci est un avantage susceptible de permettre la fabrication de dispositifs par des techniques classiques d'imprimerie sur des grandes surfaces, à haute vitesse et à bas coût de revient. L'objectif est d'arriver à imprimer ces matériaux dits « actifs » sur des supports flexibles et de préférence des polymères qui doivent à leur tour remplir des cahiers des charges techniques extrêmement exigeants.

Un autre aspect de l'**Electronique plastique** est le fait de pouvoir fabriquer des dispositifs flexibles sur films polymères. La faisabilité de cette technologie a été largement prouvée avec la fabrication de prototypes qui souffrent cependant, comme toute nouvelle technologie, des limitations et défauts pour lesquels les premières ébauches de réponses existent (craquelures dues à la dilatation, dégradation liée à l'effet barrière...).

Dans cet article, nous nous focaliserons plus particulièrement sur les matériaux polymères que nous appelons « passifs » par opposition avec les matériaux « électroniquement actifs » tels que les transporteurs de charges. Parmi ces matériaux, le support flexible en polymère tient une place particulièrement importante en remplacement du verre actuellement utilisé. On passera en revue les différents aspects et cahiers des charges des films polymères et en particuliers ceux liés à leurs propriétés optiques, aspect de surface, stabilité dimensionnelle et thermique, résistance aux solvants et enfin les propriétés Barrière à la vapeur d'eau et à l'oxygène

En plus de toutes les propriétés citées, dans certains cas (OLED, OPV), la surface du support devra également être conductrice d'électricité. Cet aspect sera également abordé avec un accent particulier en ce qui concerne le remplacement de l'ITO et le rôle que les polymères pourraient jouer.

Comme mentionné, les dispositifs actuels utilisent souvent le verre comme support transparent que l'on souhaiterait remplacer à terme par des supports en plastique qui offrent les avantages tels que la flexibilité et la légèreté. Ils peuvent être imprimés en utilisant les techniques conventionnelles d'imprimerie (jet d'encre, flexo, gravure...) et permettent ainsi d'accroître

considérablement les cadences de fabrication et de diminuer les coûts de revient.

En revanche, le substrat plastique doit présenter des propriétés proches de celles du verre telles que barrière, transparence, propreté et planéité de surface, stabilité thermique et dimensionnelle. A ce jour, aucun polymère ne peut offrir cet ensemble de propriétés indispensables pour l'application électronique organique et plus particulièrement pour les applications en OPV et OLED.

Pour des raisons sur lesquelles nous reviendrons, la température de transition vitreuse  $T_g$  joue un rôle particulièrement important.

Les candidats sont potentiellement nombreux et peuvent être classés en polymères semi-cristallins et amorphes.

A ce jour, le PET et PEN (Melinex® et Teonex® de Dupont-Teijin) sont parmi les semi-cristallins les plus utilisés.

Et comme polymères amorphes, citons:

Polycarbonate ( $T_g=150^\circ\text{C}$ )

Polyethersulfone ( $220^\circ\text{C}$ )

Polyarylate ( $215^\circ\text{C}$ ),

Polyimides ( $>270^\circ\text{C}$ )

Et COC (polyoléfines cycliques  $340^\circ\text{C}$ )

### **Propriétés mécaniques et thermiques**

La flexibilité du film est un paramètre important et dépend plus ou moins de la structure du polymère mais également des conditions de mise en œuvre.

La résistance thermique est un autre paramètre extrêmement important. En effet, le film doit pouvoir résister à des traitements aux températures requises pour certains dépôts et en particulier celui de la couche conductrice, ainsi qu'à l'encapsulation pour rendre le dispositif totalement isolé des molécules d'oxygène et d'eau.

### **Résistance aux solvants et à l'hydrolyse**

Les différentes étapes des procédés de fabrication des dispositifs électroniques font appel à des bons solvants ou des produits très agressifs tels que NMP, THF,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ...

Les polymères amorphes, plus sensibles aux solvants doivent être modifiés par une couche de revêtement résistant. Il est fait souvent appel aux revêtements polymères réticulables (résines époxy, PU, acryliques...).

### **Propriétés optiques**

La première qualité des films est bien sûr leur bonne clarté et transparence ( $\text{TLT}>85\%$ ) dans la gamme des longueurs d'onde visibles 400-700nm. Ils doivent être incolores et présenter une bonne résistance aux UV, surtout pour l'application photovoltaïque. La biréfringence, nettement moindre dans le cas des polymères amorphes, ne semble pas être une propriété indispensable dans les applications de type OLED.

### **Qualité de surface**

La rugosité et la propreté du film sont essentielles et influencent la qualité du dépôt de la couche suivante qui



peut être soit la couche conductrice transparente (ITO ou substituts) ou la couche barrière pour laquelle nous consacrons toute une section.

Il est possible d'abaisser la rugosité en jouant aussi bien sur les conditions de synthèse que lors de la mise en œuvre par extrusion du polymère en mettant l'accent sur la propreté ainsi que les conditions de mise en forme.

L'élimination « complète » de ces défauts, nécessite cependant l'application d'une couche de revêtement polymère (ou hybride polymère-inorganique) qui peut en plus améliorer la résistance aux solvants mais également à la griffe indispensable lors des manipulations du film (surtout pour les polymères amorphes).

La figure suivante montre la rugosité analysée par interférométrie de trois échantillons différents de PEN. Il est à remarquer en particulier l'absence de tous pics supérieurs à 100nm dans l'échantillon n°2. Pour arriver à atteindre les performances requises, échantillon n°3, il est encore nécessaire d'appliquer un revêtement à base de polymère réticulable comme mentionné précédemment.

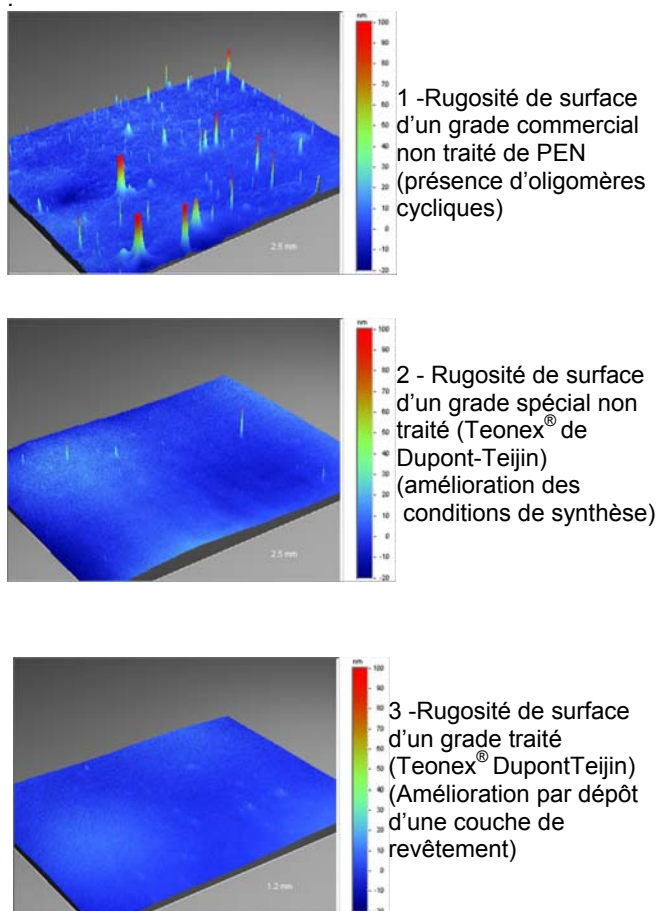


Figure 1 : Influence des conditions de fabrication de films en PEN sur la rugosité de surface (Source: Bill MacDonald, R Eveson, R Adam, K Rollins, D MacKerron, K Looney, K Hashimoto, R Rustin OEC-07)

### Stabilité Dimensionnelle

Des performances très pointues sont exigées en termes de retrait lors des changements de température. En effet, les différences de coefficient de dilatation, en particulier à des températures supérieures à la transition vitreuse,

sont à l'origine de craquelure des couches plus ou moins rigides déposées sur le film détériorant les performances des dispositifs.

Ces modifications dimensionnelles sont dues aux différents facteurs tels que la mobilité des chaînes polymères ainsi qu'aux contraintes résiduelles générées lors de la mise en œuvre liée aux conditions d'étrirage durant l'extrusion des films.

La transition vitreuse est certainement le paramètre clef orientant le choix du polymère en fonction de l'application. La reprise d'eau peut également influencer la stabilité dimensionnelle, à nouveau plus prononcée dans le cas des polymères amorphes.

Un moyen pour améliorer la stabilité dimensionnelle et en particulier le retrait, consiste à effectuer un post-traitement thermique du film (recuit) à une température supérieure à la T<sub>g</sub> en absence de toute contrainte.

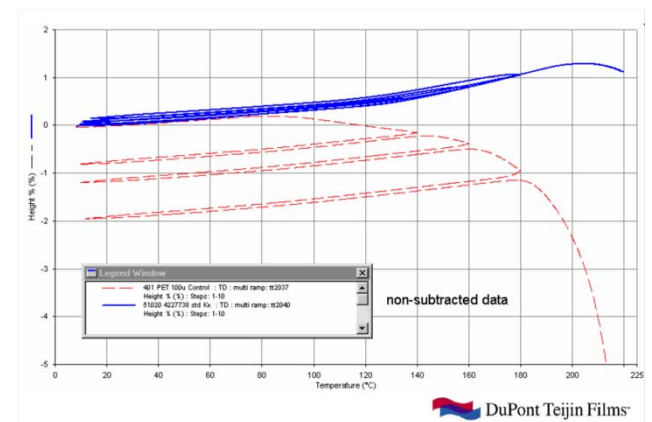


Figure 2 : Stabilité dimensionnelle - Analyse Thermo-mécanique comparative (chauffage-refroidissement) de films en PET non stabilisé (courbe pointillée) et PEN stabilisé

### Propriétés barrière

Etant donné la sensibilité des matériaux actifs utilisés en électronique organique, il est indispensable de les protéger, à des degrés différents, avec des matériaux qui souvent en plus des propriétés citées précédemment doivent également présenter d'excellentes propriétés barrière. En effet, la vapeur d'eau et l'oxygène sont à l'origine de réactions de dégradation de ces matériaux et cela d'autant plus que les matériaux semi-conducteurs sont déposés sous forme de film extrêmement fine (inférieur à 50nm). Dans certains dispositifs, la cathode (par exemple le Ca) peut également poser des problèmes d'oxydation.

Comparé aux propriétés barrière des films polymères pour l'emballage dans l'industrie alimentaire, ici on se trouve 2 à 3 ordres de grandeur plus bas en termes de perméabilité requise, se chiffrant de  $10^{-4}$  à  $10^{-6}$  g.mm.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup> (dans le cas de la vapeur d'eau l'unité est en mL.mm.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>), selon les applications.

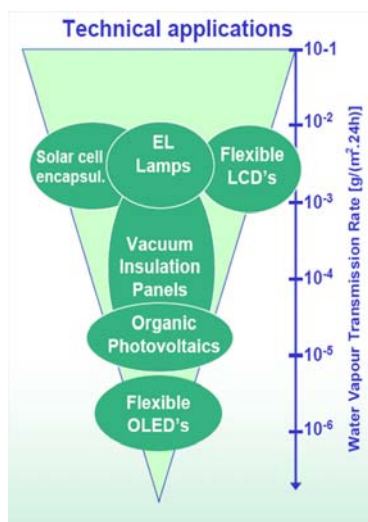
Les niveaux d'exigences, comme le montre la figure 3, vont croissant allant des dispositifs LCD aux OLED en passant par OPV.

A ce jour, aucun appareillage commercial ne permet la mesure de traces d'eau et d'oxygène à ces niveaux de

concentration (limite de  $10^{-3}$  possible avec appareil Mocon). C'est la raison pour laquelle il a fallu développer des tests spécifiques dont le plus connu est le « test Ca » basé sur la dégradation du Ca.

Ce test consiste à déposer sous vide une fine couche de Ca sur du verre en absence d'oxygène et de vapeur d'eau, et de l'encapsuler ensuite avec le matériau barrière à tester (dans la même enceinte sous vide). L'ensemble est alors exposé à un environnement de vapeur d'eau et d'oxygène dans des conditions contrôlées.

Le suivi de la dégradation du miroir de Ca est effectué par la mesure de la transmission optique qui est modifiée par la formation d'oxyde / hydroxyde de Ca (transparent).



[Data Sources: ALCAN Packaging, Fraunhofer IVV, SolVin S.A., Toppan Ltd]

Figure 3 : Niveaux d'exigences de la barrière à la vapeur d'eau (comparable à celle de O<sub>2</sub>), pour les différentes applications

D'autres mesures telles que le comptage du nombre de défauts ou le suivi de la mesure de résistivité peuvent être également effectués.

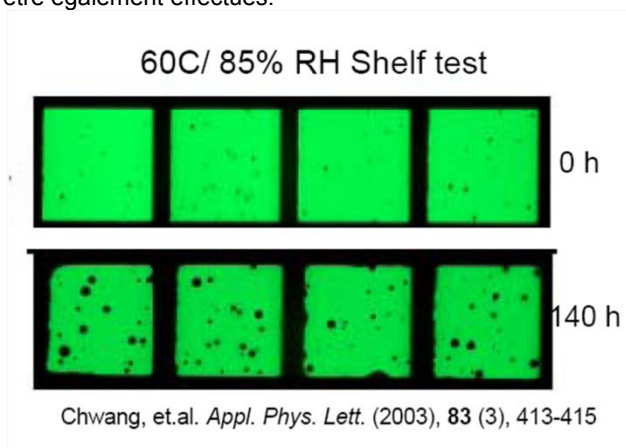


Figure 4 : Dégradation du film de Ca lors d'une exposition à l'air et à l'humidité

La propriété barrière intervient à deux niveaux ; le support transparent flexible et l'encapsulation déposée

en fin de processus de fabrication, à l'arrière du dispositif. En ce qui concerne ce dernier, des solutions semblent exister (dépôt métallique, adhésifs...) avec cependant des contraintes différentes dues à l'absence de support. Nous ne détaillerons pas davantage ce sujet dans ce document.

Nous nous focaliserons en particulier sur le support flexible transparent qui est le plus souvent constitué par des polymères tels que le PET, PEN, PC... qui intrinsèquement présentent des propriétés barrière largement insuffisantes pour les applications qui nous intéressent ici.

Historiquement, beaucoup de travaux ont été consacrés aux aspects « barrière » des plastiques pour l'industrie alimentaire et pharmaceutique. Cependant, les meilleures propriétés barrière n'ont pu être obtenues que par dépôt d'une couche d'inorganique sur les polymères. Ainsi, des films en PET revêtus d'une couche d'aluminium évaporée (avec perte de transparence) ont été commercialisés dans les années 1970.

Des couches minces à base de composés diélectriques inorganiques tels que SiO<sub>x</sub> ou SiN<sub>x</sub> déposés sur le film plastique ont permis ensuite d'améliorer considérablement la barrière tout en conservant la transparence. Cependant, une monocouche de diélectrique n'améliore la barrière qu'au mieux d'un facteur 100 (passant de  $10^{-1}$  à  $10^{-3}$ ), largement insuffisant pour les applications en organique électronique. Ceci est expliqué par l'existence de défauts dans le revêtement, qui de plus s'amplifient sous l'influence des sollicitations mécaniques.

Aujourd'hui des solutions sont proposées qui font appel à des multicouches successives d'inorganique et de polymère. Les propriétés barrière ainsi atteintes répondent parfaitement aux exigences des applications mais présentent encore non seulement quelques faiblesses en ce qui concerne la conservation des propriétés sous contraintes, et surtout se soldent par un prix prohibitif.

C'est en particulier le cas de la Société Vitex qui propose des films transparents avec dépôts successifs de couche d'inorganique par plasma et de monomère acrylique photo polymérisable et réticulable.

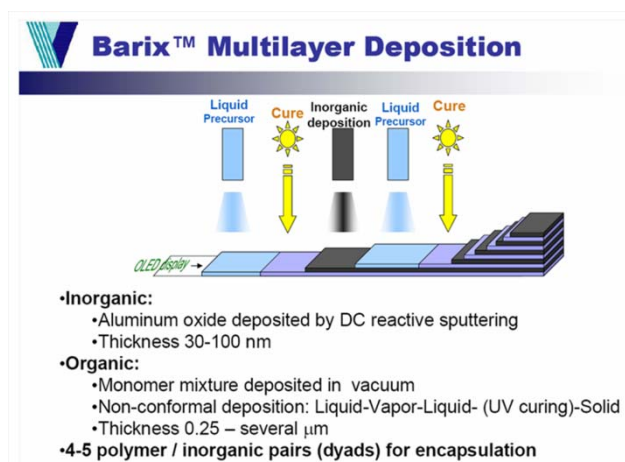


Figure 5 : Procédé de fabrication en continu de films de Barix®

Les bonnes propriétés barrière sont dues à la vitesse extrêmement réduite de diffusion des gaz à travers les couches d'oxyde qui pourraient par contre présenter des défauts. L'effet néfaste de ces défauts peut être compensé par la présence de multicouches qui permet de rallonger le trajet du gaz par la tortuosité de sa trajectoire (effet labyrinthe).

Tout récemment, une amélioration significative semble être apportée par les chercheurs de IMRE (Singapore A\*STAR's Institute of Materials Research and Engineering) qui consiste à introduire des nanoparticules de métal dans la couche polymère. Les nanoparticules présentes dans la couche polymère migrent et comblent les défauts générés dans les couches inorganiques (voir schéma du bas de la figure 6). A notre connaissance, il n'y a pas encore de réalisations industrielles et commerciales de ce concept.

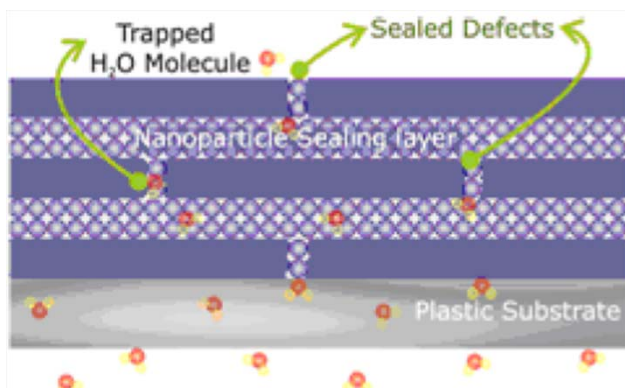
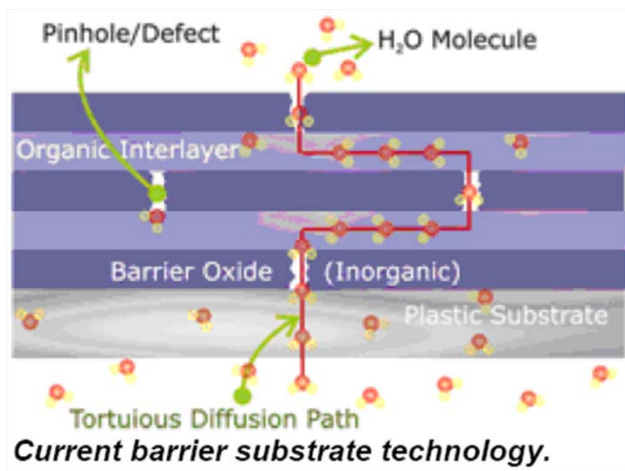


Figure 6 : Technologie de IMRE (Singapore A\*STAR's Institute of Materials Research and Engineering) basée sur la migration des nanoparticules métalliques présentes dans la couche polymère pour combler les défauts présents dans les couches inorganiques

### Electrodes transparentes conductrices

L'ITO (Indium Tin Oxide) comme conducteur transparent déposé sur un support est actuellement la seule solution viable existante, mais qui posera à terme un problème de prix et de disponibilité. Des limitations existent pour l'ITO déposé sur supports flexibles dues aux craquelures générées lors des manipulations. En plus de cela, à cause de la résistivité intrinsèque de l'ITO, son utilisation pour des applications éclairage de grandes surfaces (> 1 m<sup>2</sup>) est proscrite.

Des substituts à base de Zn, Ga, Cd... sont à l'étude mais n'ont pas encore donné à ce jour des résultats convaincants.

Le dépôt de cette couche conductrice sur film polymère se fait, en général, sous vide par différentes techniques physique telles que PVD, «magnetron sputtering», faisceau d'électron,...

Des travaux sont en cours afin de rendre possible ces dépôts par des techniques plus proches de celles utilisées en imprimerie, en mettant au point des encres constituées par des émulsions de nanoparticules.

Des composites à base de nanoparticules métalliques, nanotubes de carbone ou graphène, qu'il serait possible de déposer sous forme de solutions ou émulsions sont également des voies alternatives intéressantes.

A nouveau, les différentes applications exigent des performances de conductivité variables allant du LCD (la moins exigeante) à l'OLED en passant par l'écran tactile pour e-paper.

### Conclusion

A travers ces quelques lignes, nous avons essayé de passer en revue le cahier des charges du support plastique transparent intervenant dans les dispositifs électroniques et de mettre en évidence la place importante qu'occupent la science et la technologie des polymères.

La problématique de la barrière à la vapeur d'eau et à l'oxygène est sans aucun doute l'une des clés de succès de l'électronique plastique, qui cependant demande encore beaucoup d'efforts en recherche et développement.

Le souhait des industriels est bien sûr de disposer des solutions les plus viables en termes de performance et de coût. L'un des moyens d'y parvenir serait de simplifier les structures complexes proposées jusqu'à présent. A titre d'exemple, le développement et la mise au point du concept de barrière active monocouche pour capter l'oxygène et la vapeur d'eau, tout en maintenant la transparence pour certaines applications, pourrait constituer une piste de réflexion.

### Pour en savoir plus

1. Stephen R. Forrest, *NATURE*, Vol 428, 29 April 2004, p. 911-918
2. Niyazi Serdar Sariciftci, *Materials Today*, Sep. 2004, p.36-40
3. Jay Lewis, *Materials Today*, April 2006, Vol.9, n°4, p.38-45
4. [Xi Chu and Chyi-Shan Suen, Article en ligne dans SolidState Technology](#)
5. William A. MacDonald, *J. Mater. Chem.*, 2004, 14, p.4-10