



**HAL**  
open science

# Optimisation de la durée de vie de micro-écrans vidéo à diodes électroluminescentes organiques

Julien Boizot

► **To cite this version:**

Julien Boizot. Optimisation de la durée de vie de micro-écrans vidéo à diodes électroluminescentes organiques. Autre [cond-mat.other]. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENY010 . tel-01527890

**HAL Id: tel-01527890**

**<https://theses.hal.science/tel-01527890>**

Submitted on 26 May 2017

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



$\varepsilon\Delta\Phi\gamma$

Ecole Doctorale de Physique, Grenoble



**MICROOLED**

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Nanophysique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Julien Boizot**

Thèse dirigée par **François Templier**

Codirigée par **Gunther Haas** et **Henri Doyeux**

Préparée au sein de l'entreprise **Microoled** en collaboration avec le **laboratoire d'optronique du CEA/LETI (DOPT)**

Dans l'École Doctorale de Physique de l'UJF

# Optimisation de la durée de vie de micro-écrans vidéo à diodes électroluminescentes organiques

Thèse soutenue publiquement le **25 mai 2012**,

Devant le jury composé de :

**Dr. François TEMPLIER**

Ingénieur chercheur – CEA/LETI Grenoble (Directeur de thèse)

**Dr. Lionel HIRSCH**

Directeur de recherches – IMS Bordeaux (Rapporteur)

**Dr. Yvan BONNASSIEUX**

Maître de conférence – Ecole Polytechnique Paris (Rapporteur)

**Dr. Elena ISHOW**

Professeure – Université de Nantes (Examineur)

**Dr. Gunther HAAS**

CTO - Microoled (Encadrant Microoled)

**Mr. Henri DOYEUX**

Ingénieur de recherche – CEA/LETI Grenoble (Encadrant CEA)



*“When I was 5 years old, my mother always told me that happiness was the key of life. When I went to school, they asked me what I wanted to be when I grew up. I wrote down ‘happy’. They told me I didn’t understand the assignment, and I told them they didn’t understand life.”*

*- John Lennon -*

# Table des matières

TABLE DES MATIERES .....	3
REMERCIEMENTS ET MOTIVATION .....	7
RESUME.....	9
ENGLISH ABSTRACT .....	10
GLOSSAIRE .....	12
INTRODUCTION GENERALE .....	14
Références introduction.....	16
<b>CHAPITRE 1.....</b>	<b>18</b>
DE LA PHYSIQUE DES SEMI-CONDUCTEURS ORGANIQUES AUX MICRODISPLAYS OLED .....	18
1. Base de la physique organique.....	18
1.1. Niveaux énergétiques dans les matériaux organiques .....	18
1.2. HOMO et LUMO dans les semi-conducteurs organiques .....	19
1.3. Amorphicité des semi-conducteurs organiques.....	20
1.4. Transitions électroniques et propriétés optiques .....	21
1.5. Excitons.....	22
1.6. Propriétés de transport des charges par des états excités .....	23
2. Physique des OLED .....	24
2.1. Structure des dispositifs.....	24
2.2. Processus électriques opérant dans les OLED .....	26
2.2.1. Injection des porteurs de charges.....	27
2.2.1.1. Les différents mécanismes d'injection .....	27
2.2.1.2. Le dopage des couches d'injection.....	31
2.2.2. Transport des porteurs de charges dans les couches organiques .....	34
2.2.2.1. Régimes de conduction dans les SCO .....	34
2.2.2.2. Notion de charge d'espace.....	35
2.2.2.3. Conduction par piégeage multiple (multiple trapping) .....	37
2.2.2.4. Conduction par sauts (hopping) .....	38

2.2.2.5. Interfaces organique-organique (O-O) .....	39
2.2.3. Formation et diffusion des excitons.....	40
2.3. Processus optiques opérant dans les OLED.....	43
2.3.1. Génération de la lumière.....	43
2.3.2. Extraction de la lumière.....	43
3. OLED à émission vers le haut et à haute efficacité .....	44
3.1. Définition de l'efficacité et efficacité quantique externe.....	44
3.2. Effet de microcavité.....	45
3.3. Amélioration des performances d'une TEOLED.....	47
4. Le microdisplay OLED .....	50
4.1. Historique.....	50
4.2. Circuit d'adressage C-MOS.....	52
4.3. Matrice active ou matrice passive.....	54
4.4. Couleur et filtres colorés .....	56
4.5. Spécifications électro-optiques .....	61
5. Conclusion chapitre 1.....	65
6. Références chapitre 1 .....	65
<b>CHAPITRE 2.....</b>	<b>68</b>
<b>MECANISMES DE DEGRADATION ET DUREE DE VIE DES MICRODISPLAYS .....</b>	<b>68</b>
1. Mécanismes de dégradation dans un microdisplay OLED .....	68
1.1. Phénomènes de dégradation extrinsèques.....	69
1.1.1. Problème des points noirs .....	69
1.1.2. Encapsulation.....	71
1.2. Phénomènes de dégradation intrinsèques .....	72
1.2.1. Stabilité thermique .....	73
1.2.2. Formation de pièges et quenching.....	73
1.2.3. Dégradation des interfaces.....	74
1.2.4. Instabilité des électrodes.....	74
2. Durée de vie et dérive en tension .....	76
2.1. Définitions et formalisme.....	76
2.2. Etat de l'art.....	79
2.3. Burn-in .....	80
2.3.1. Principe et gain du burn-in.....	81
2.3.2. Sticking image.....	82
2.4. Etude statistique.....	83
2.4.1. Coefficient d'accélération en luminance initiale .....	84
2.4.2. Optimisation du temps de burn-in .....	85
2.4.3. Coefficient en mode vidéo .....	86

3.	Conclusion chapitre 2.....	87
4.	Références chapitre 2.....	87
<b>CHAPITRE 3.....</b>		<b>88</b>
LES DIFFERENTES STRUCTURES D'ETUDE : FABRICATION ET CARACTERISATION .....		88
1.	Fabrication des dispositifs OLED .....	89
1.1.	Conception de l'anode.....	89
1.2.	Dépôt des matériaux organiques et de la cathode .....	90
1.3.	Encapsulation .....	92
1.4.	Back-end .....	95
1.4.1.	Filtres colorés.....	95
1.4.2.	Découpe, report et câblage des écrans .....	97
2.	Les microdisplays .....	99
2.1.	Le produit Maryland (MD).....	99
2.2.	Le produit Izumi (IZ) .....	100
3.	Les véhicules de test technologiques.....	101
4.	Les TEMA monochromes .....	103
4.1.	La structure verte haute luminance .....	103
4.2.	Les structures monochromes oranges et bleues .....	104
5.	Les structures simplifiées .....	105
5.1.	Les structures monocouches ou 'Single Layer' .....	105
5.2.	Les structures monoporteur ou 'Single Carrier' .....	106
5.3.	Les structures bicouches ou 'Bilayer' .....	106
6.	Caractérisation des structures étudiées .....	107
6.1.	Caractérisation électro-optique « manuelle ».....	108
6.2.	Caractérisation électro-optique par prober de test.....	108
6.3.	Caractérisation vidéo par test final.....	109
6.4.	Caractérisation en vieillissement et procédure standard.....	110
6.4.1.	Le banc de test de durée de vie.....	110
6.4.2.	Procédures standards de mise en durée de vie.....	113
7.	Conclusion chapitre 3.....	115
8.	Références chapitre 3 .....	115
<b>CHAPITRE 4.....</b>		<b>116</b>
AMÉLIORATION DE LA DURÉE DE VIE DES MICRODISPLAYS OLED .....		116
1.	Amélioration des contacts aux électrodes.....	117
1.1.	Traitement de surface de l'anode .....	118
1.1.1.	Influence du traitement plasma N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> .....	120
1.1.2.	Influence du traitement plasma Ar .....	126

1.2.	Optimisation de la cathode supérieure .....	130
1.2.1.	Cathode monocouche contre cathode bicouche.....	131
1.2.2.	Cathode double cavité .....	134
1.3.	Optimisation des contacts électriques aux électrodes.....	140
1.3.1.	Utilité d'une couche fine d'injection des trous.....	141
1.3.1.1.	Le cas du MoO <sub>3</sub> .....	141
1.3.1.2.	Le cas du F <sub>4</sub> -TCNQ.....	146
1.3.2.	Optimisation des dopages des couches d'injection.....	149
2.	Optimisation des émetteurs.....	156
2.1.	Optimisation de l'émetteur bleu.....	156
2.2.	Optimisation de l'émetteur jaune.....	161
3.	Choix des bloqueurs de charges.....	166
3.1.	Le cas de l'Alq <sub>3</sub> .....	166
3.1.1.	Etude de l'influence de l'épaisseur d'Alq <sub>3</sub> .....	167
3.1.2.	Etude du comportement de l'Alq <sub>3</sub> en durée de vie .....	170
3.1.3.	Etude en température de dispositif à base d'Alq <sub>3</sub> .....	171
4.	Optimisation du procédé de dépôt.....	173
4.1.	Définition du 'Design of experiments' .....	174
4.2.	Résultats du 'Design of experiments'.....	176
4.2.1.	Tension à 2000 Cd/m <sup>2</sup> .....	178
4.2.2.	Tension à 10 mA/cm <sup>2</sup> .....	179
4.2.3.	Contraste en tension entre 200 et 2000 Cd/m <sup>2</sup> .....	179
4.2.4.	Efficacité à 2000 Cd/m <sup>2</sup> .....	180
4.2.5.	Coordonnées CIE à 1000 Cd/m <sup>2</sup> .....	181
4.2.6.	Perte en luminance après 300 heures .....	182
4.2.7.	Dérive en tension après 300 heures .....	183
5.	Compréhension des phénomènes de dégradation par spectroscopie d'impédance.....	184
5.1.	Théorie de la spectroscopie d'impédance.....	185
5.2.	Etude et modélisation de structures simplifiées .....	187
5.2.1.	Modélisation des couches d'injection.....	187
5.2.2.	Etude de structures bicouche bipporteur.....	190
5.3.	Etude de structures blanches complètes .....	195
6.	Conclusion chapitre 4.....	198
7.	Références chapitre 4 .....	200
CONCLUSION GENERALE.....		201
PUBLICATIONS.....		204
ANNEXES.....		223

# *R*emerciements et Motivation

Cette thèse s'inscrit pour moi dans la continuité de ma formation de physicien. Elle représente un aboutissement universitaire mais également mes débuts dans le monde industriel, en l'occurrence dans le monde de la microélectronique et notamment celui de la physique organique qui apparaît depuis plusieurs années maintenant très prometteur et extrêmement motivant. La start-up Microoled créée en 2007, conjointement avec le laboratoire d'optronique du CEA/Leti Grenoble, m'a proposé d'étudier les comportements de vieillissement opérant dans les OLED et de travailler sur l'amélioration de la durée de vie des produits microdisplays. Le sujet très appliqué et en même temps relativement théorique m'a tout de suite attiré et c'est pourquoi je tiens tout particulièrement ici à remercier Gunther Haas et Christophe Wyon de m'avoir permis de travailler sur un sujet aussi passionnant dans un cadre aussi attractif. Merci également à François Templier d'avoir bien voulu reprendre la direction de ma thèse en cours et d'avoir été d'un grand soutien pour la préparation de ma soutenance et la révision de mon manuscrit.

Je tiens également à remercier tout particulièrement Henri Doyeux pour son aide au quotidien, ses révisions toujours très prolifiques mais surtout pour ces discussions partagées aussi nombreuses qu'enrichissantes. Je voudrais aussi remercier spécialement Eric Marcellin-Dibon pour m'avoir fait confiance, pour m'avoir intégré dans son entreprise mais aussi pour m'avoir permis de participer à de nombreuses conférences à l'étranger durant ces trois années.

Je voudrais également remercier ici toute l'équipe de Microoled que j'ai vue grandir ces trois dernières années, toujours enrichie de collègues aussi compétents que sympathiques. Merci donc à Annie pour son aide administrative précieuse ; merci à Christophe et Cyrille pour leur accueil chaleureux à mes débuts chez Microoled et leur bonne humeur quotidienne ; merci à Jean-Marc pour sa rigueur qui n'a de limite que le vendredi soir ; merci à Stéphanie,



Sophie, Yukiko, Corinne, Christine, Laurent et Vipul ; merci à Sonia, Alex et Olivier pour leurs dépôts de qualité ; un grand merci à Florian, Matthieu 1 (Windic), Mathieu 2 (Lefur), Sébastien et Fred pour toutes ces bières partagées sur notre deuxième lieu de travail...le O'Callaghan ; et un merci particulier à Samuel et Loïc pour avoir été des stagiaires forts sympathiques avec qui il a été intéressant et enrichissant de travailler.

Je tiens à remercier grandement toute l'équipe du DOPT, anciennement LTCV, pour toute leur aide et leur soutien. Un merci tout particulier à Emilie Viasnoff pour sa grande conciliation et sa bonne humeur. Merci donc à Tony, Bernard, Edouard, Denis, Patrick, Julien, Jean-Yves, Béatrice, Erwan, Hani, Hélène, Stéphanie, Karim, Tony, Thierry, Marie-Line, Mathilde, Hanh, Jean-Yves, Mickaël et tous les autres...

Je voudrais aussi remercier ici tout particulièrement tous les membres de mon jury pour avoir accepté de réviser, corriger et juger ce travail. Merci donc à Elena Ishow, François Templier, Henri Doyeux et Gunther Haas d'avoir accepté d'être examinateurs de ma thèse ; et merci à Yvan Bonnassieux et Lionel Hirsch d'avoir accepté d'en être les rapporteurs.

Les derniers mais non les moindres, je pense aussi très fort à tous mes amis et ma famille, tous ceux m'ayant soutenu de près ou de loin pendant ces trois longues mais excitantes dernières années, pour avoir partagé tous ces bons moments ensemble et pour avoir cru en moi...merci.

Mon dernier merci revient à Sue.

A Grenoble, le 18/09/2011

Julien BOIZOT



# Résumé

Ce travail porte sur l'amélioration des performances en vieillissement de micro-écrans vidéo à matrice active en technologie OLED sur Silicium. La perte d'efficacité lumineuse et la dérive en tension induites par le vieillissement des OLED restent depuis plusieurs années un point faible inhérent à cette technologie et représente toujours un verrou dans la commercialisation des micro-écrans sur un marché encore jeune. Nous proposons ici une étude d'optimisation d'un empilement OLED blanc bi-émetteurs à émission vers le haut basée sur l'amélioration systématique des modes de défaillances reconnus des OLED et adaptée aux spécificités de réalisation de micro-écrans à très forte résolution. Des outils originaux tels que des structures simplifiées de types monocouche ou monoporteur seront utilisés pour comprendre et réduire ces différents mécanismes de dégradation. Du fait de la complexité des structures OLED actuelles, des structures simplifiées seront notamment développées et analysées dans le but d'accéder à la compréhension des phénomènes intrinsèques de dégradation opérant au sein des couches organiques, à leurs interfaces ou encore aux interfaces avec les électrodes. Une méthode de caractérisation électrique encore peu utilisée dans le cas des LED organiques, la spectroscopie d'impédance, sera également développée. Cette technique de caractérisation électrique très prometteuse et surtout non destructive permet à travers l'étude des comportements capacitifs des dispositifs l'accès à de nombreuses informations relatives à la dynamique des charges liées ou mobiles dans les zones de bulk ou interfaciales des matériaux.

# *E*nglish Abstract

The present study deals with active-matrix OLED microdisplays, based on a white top-emitting bi-emitters structure. The optimization of these devices lifetime is the main point of this manuscript. The luminous efficiency loss and the voltage drift induced while ageing of the device under constant current driving conditions are indeed key parameters.

A first part consists in understanding the main degradation mechanisms known to operate in OLED devices. A focus on intrinsic mechanisms is here chosen to improve devices lifetime. Extrinsic mechanisms like encapsulation issues or other process optimization are not developed in this work. We propose here a systematic study on the influence of OLED structure parameters on initial but especially on aging performances. The optimization of anode electrical contact through plasma treatments and a thin oxide interlayer show very interesting results for reducing operating bias and voltage drift induced while aging under constant current. The enhancement of doping percentage in doped injection layers also show significant improvement on devices performances, with the great advantage of being a useful tool for controlling devices efficiency. We also find that an optimization of the emission layers thicknesses could lead to great lifetime improvement. Those results are also combined and confirmed by a Design Of Experiments meant to determine the influence of the main process parameters on devices performances. Finally, we initiate the characterization of our OLED devices using impedance spectroscopy measurements. From the modeling of single-layer structures to the understanding of simple bipolar devices through analysis of capacitive

evolution of full-stack devices with time, we here show that this technic appears very useful for the understanding of charge carrier dynamic and could help reducing charge accumulation.

# Glossaire

**ALD** : Atomic Layer Deposition : Procédé de dépôt de couches minces monoatomiques.

**AMOLED** : Active Matrix OLED : OLED déposée sur circuit à matrice active.

**BEOLED** : Bottom-Emitting OLED : OLED à émission vers le bas.

**CF** : Color Filters : Filtres colorés.

**CIE** : Commission Internationale de l'Eclairage.

**DOE** : Design Of Experiments : Plan d'expérience.

**EBL** : Electron Blocking Layer : Couche de blocage des électrons.

**EIL** : Electron Injection Layer : Couche d'injection des électrons.

**EML** : Emissive Layer : Couche d'émission.

**EOD** : Electron-Only Device : Dispositif monoporteur à électrons.

**HBL** : Hole Blocking Layer : Couche de blocage des trous.

**HIL** : Hole injection Layer : Couche d'injection des trous.

**HOD** : Hole-Only Device : Dispositif monoporteur à trous.

**HOMO** : Highest Occupied Molecular Orbital : Orbitale moléculaire occupée la plus haute.

**IS** : Impedance Spectroscopy : Spectroscopie d'impédance.

**LCD** : Liquid Crystal Display : Dispositif vidéo à cristaux liquides.

**LUMO** : Lowest Occupied Molecular Orbital : Orbitale moléculaire occupée la plus basse.

**MOM** : Metal-Organic-Metal : Dispositif monocouche organique.

**OLED** : Organic Light Emitting Diode : Diode électroluminescente organique.

**PMOLED** : Passive Matrix OLED : OLED déposée sur circuit à matrice passive.

**POLED** : Polymer OLED : OLED à base de polymères.

**PVD** : Physical Vapor Deposition : Technique de dépôt utilisé pour les matériaux organiques de type petites molécules.

**RGB** : Red Green Blue : Rouge Vert Bleu (RVB).

**SCI** : Semi-Conducteur Inorganique.

**SCL** : Space Charge Limited : Se dit d'un régime de conduction limité par la charge d'espace.

**SCO** : Semi-Conducteur Organique.

**SED** : Stretch Exponential Decay : Modèle mathématique utilisé pour décrire la décroissance de la luminance d'une OLED en fonction du temps.

**SETFOS** : SEMiconducting Thin Film Optics Simulation : Logiciel de simulation optique pour couches minces développé par la société Fluxim.

**SMOLED** : Small-Molecule OLED : OLED à base de petites molécules.

**TCL** : Trap Charge Limited : Se dit d'un régime de conduction limité par les charges piégées.

**TEOLED** : Top-Emitting OLED : OLED à émission vers le haut.

**ZCE** : Zone de Charges d'Espace.

# Introduction Générale

Le début du XXI<sup>ème</sup> siècle fut le témoin de l'émergence d'une nouvelle révolution électronique : celle des matériaux et plus spécifiquement des semi-conducteurs dits organiques. Cette nouvelle classe de matériaux suscite en effet un très grand intérêt depuis maintenant plusieurs dizaines d'années. Cela a commencé en 1910 avec la découverte de la photoconductivité de certains cristaux d'anthracène par Koenigsberger et Schilling [1]. Puis la découverte de l'électroluminescence par Pope dans les années 1960 [2] fut un véritable tremplin vers l'étude de ces cristaux organiques. Cependant plusieurs problèmes majeurs se sont très vite déclarés et notamment liés aux tensions d'alimentation beaucoup trop élevées de ces nouvelles diodes électroluminescentes. Il aura fallu attendre le début des années 1980 pour que l'on parvienne à synthétiser des polymères conducteurs dopés [3], ce qui fut d'ailleurs honoré par un prix Nobel de chimie dans les années 2000, qui permirent de considérablement diminuer les tensions des dispositifs organiques. Ensuite, Tang réalisa en 1986 la première cellule photovoltaïque efficace composée d'une hétérojonction organique à base de couches dopées n- et p- [4]. Cependant l'impulsion majeure arriva avec la démonstration de la fabrication d'OLED à hautes performances basées sur deux nouvelles classes de matériaux : les « petites molécules » (SMOLED pour Small Molecule OLED) déposées en films minces par évaporation sous vide [5-6] et les polymères conjugués (POLED pour Polymer OLED) généralement déposés par enduction centrifuge (spin-coating<sup>1</sup>) ou impression jet d'encre (inkjet printing<sup>2</sup>) [7-8]. Ces deux types d'OLED fonctionnant pourtant de manière très similaire se différencient aujourd'hui nettement de par leur domaine d'application. Les SMOLED apparaissent beaucoup plus avantageuses pour la conception

---

1 **spin-coating** : technique de dépôt de couches minces consistant à étaler des matériaux en solution sur des surfaces planes grâce à une tournette (un spinner).

2 **inkjet printing** : technique de dépôt de couches minces consistant à déposer des encres à l'aide d'une tête d'impression déviant chaque goutte grâce à un champ électrique (ou magnétique).

d'écrans vidéo de petites tailles, les microdisplays, alors que les POLED semblent plus appropriées à la fabrication de dalles lumineuses de plus grande taille destinées à l'éclairage. Dans les deux cas cependant, plusieurs inconvénients majeurs inhérents aux OLED semblent freiner leur commercialisation à grande échelle.

Les technologies utilisées pour déposer ces matériaux organiques peuvent en effet se révéler très coûteuses, notamment pour les SMOLED qui nécessitent un bâti d'évaporation sous vide. De plus, ces matériaux organiques du fait même de leur composition et de leur structure chimique sont extrêmement sensibles à l'eau mais également à la température. Ils s'oxydent très rapidement au contact de l'air ambiant et beaucoup d'entre eux cristallisent à des températures inférieures à 100°C. Ainsi on comprend mieux pourquoi une grande partie du travail de recherche actuel concerne la réalisation d'encapsulations efficaces s'opérant à des températures les plus faibles possibles. Enfin un des inconvénients majeurs des OLED reposent sur la durée de vie intrinsèque des matériaux organiques utilisés. En effet, la spécificité des OLED vient du fait que certains des matériaux les constituant, fluorescents ou phosphorescents, émettent eux-mêmes directement leur propre lumière lorsqu'ils sont parcourus par un courant : on parle alors d'émission directe. Ceci représente un avantage certain en termes de prix et de consommation électrique par rapport à ses principaux concurrents (notamment le LCD pour des applications vidéo), mais favorise également une dégradation accrue des matériaux organiques très sollicités et fortement stressés électriquement. Ainsi cette durée de vie largement limitée des OLED représentant un des freins majeurs à l'expansion de cette technologie, un grand nombre de travaux s'y intéressent depuis plusieurs années et aujourd'hui encore plus que jamais dans un contexte industriel fortement concurrentiel. Ainsi, cette thèse propose d'étudier le cas particulier des microdisplays fabriqués et commercialisés par la société Microoled afin d'en améliorer les performances en se focalisant sur l'amélioration de leur durée de vie.

Ce manuscrit propose ainsi une revue des différents phénomènes de dégradation connus à ce jour et tente de définir les moyens et techniques pouvant aider à leur compréhension mais aussi à leur réduction dans le but ultime d'augmenter la durée de vie des microdisplays OLED. Il s'articule autour de quatre axes principaux. Une première partie consacrée au rappel de la théorie relative aux semi-conducteurs organiques ainsi qu'à l'état de l'art des connaissances actuelles de la physique des OLED. Ensuite le cas des OLED à émission par le haut (TEOLED pour Top-Emitting OLED) et à haute efficacité sera plus spécifiquement



détaillé. Enfin nous nous intéresserons particulièrement aux microdisplays OLED et aux problématiques qui leurs sont propres.

Le deuxième chapitre sera dédié à la revue des différents phénomènes de dégradation des OLED et plus particulièrement des microdisplays OLED. On s'intéressera ici également à la durée de vie de ces micro-écrans, de manière théorique, et différents phénomènes directement liés à la durée de vie tels que le phénomène de 'sticking image' seront abordés.

Le troisième chapitre sera consacré à la description des processus de fabrication des différentes structures de référence utilisées dans cette étude. Nous commencerons par une description générale des techniques de dépôt puis chaque structure sera détaillée et explicitée en termes de réalisation mais aussi de comportement électro-optique. La compréhension de certains phénomènes inhérents à un matériau ou à une interface pouvant difficilement être accessible par l'étude d'une structure complète, des structures simplifiées ont en effet également été développées et analysées en détails dans ce chapitre.

Le quatrième et dernier chapitre exposera les différents moyens mis en œuvre pendant cette thèse pour améliorer la durée de vie des microdisplays OLED. Différentes approches ont en effet été utilisées pour réduire la dégradation des micro-écrans et ainsi augmenter leur durée de vie. On commencera ainsi par une étude visant à caractériser et à améliorer les contacts aux interfaces avec les électrodes afin d'optimiser l'injection des porteurs de charge. On s'intéressera ensuite à l'optimisation des couches émettrices et à l'influence des couches de blocage des charges afin d'optimiser la recombinaison des porteurs de charge. Une étude détaillée et exhaustive sous forme de DOE (Plan d'expérience) visera à établir les corrélations existantes entre la durée de vie finale des produits et les paramètres du procédé de dépôt. Puis nous nous intéresserons tout particulièrement à une technique de plus en plus utilisée pour l'étude des matériaux organiques et pour la compréhension des phénomènes capacitifs d'interface: la spectroscopie d'impédance.

## Références introduction

- [1]. J. KOENIGSBERGER, K. SCHILLING, ANN. PHYSIK 32, 179 (1910)
- [2]. M. POPE, H. KALLMANN, AND P. MAGNANTE, J. CHEM. PHYS. 38, 2042 (1963)
- [3]. C. K. CHIANG, C. R. FINCHER, JR., Y. W. PARK, A. J. HEEGER, H. SHIRAKAWA, E. J. LOUIS, S. C. GAU, AND ALAN MACDIARMID, PHYS. REV. LETT. 39, 1098 (1977)

- [4]. C. W. TANG, APPL. PHYS. LETT. 48, 183 (1986)
- [5]. C. W. TANG ET S. A. VANSLYKE, APPL. PHYS. LETT. 51, 913 (1987)
- [6]. C. W. TANG ET S. A. VANSLYKE, J. APPL. PHYS. 65, 3610 (1989)
- [7]. J. H. BURROUGHES, D. D. C. BRADLEY, A. R. BROWN, R. N. MARKS, K. MACKAY, R. H. FRIEND, P. L. BURN, AND A. B. HOLMES, NATURE 347, 539 (1990)
- [8]. D. BRAUN ET A. J. HEEGER, APPL. PHYS. LETT. 58, 1982 (1991)

# CHAPITRE 1

---

## **D**e la Physique Des Semi-Conducteurs

### *Organiques aux Microdisplays OLED*

Ce premier chapitre a pour but de présenter l'état de l'art des connaissances actuelles concernant la physique des semi-conducteurs organiques et leur application en matière de diodes électroluminescentes organiques, les OLED. Les différents mécanismes d'injection, de transport et de recombinaisons des charges seront détaillés pour conclure avec les cas particuliers des OLED à émission vers le haut et à haute efficacité puis des microdisplays OLED.

## **1. Base de la physique organique**

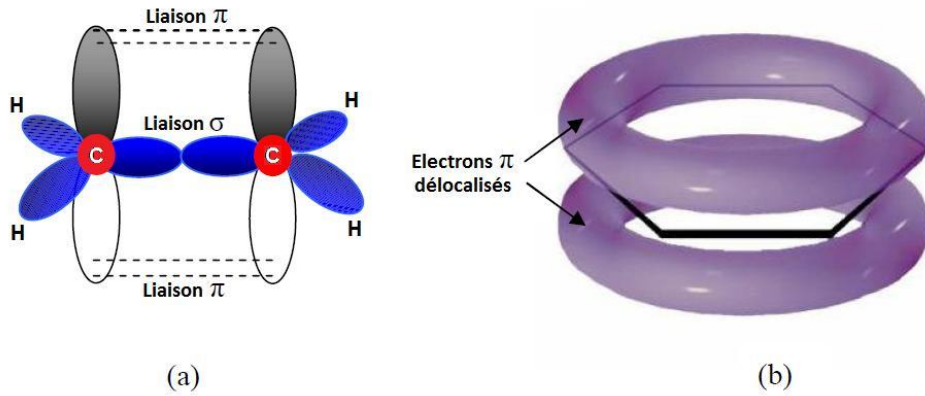
### **1.1. Niveaux énergétiques dans les matériaux organiques**

La nature des liaisons chimiques existant au sein des semi-conducteurs organiques est fondamentalement différente de celle des liaisons des semi-conducteurs inorganiques. Les

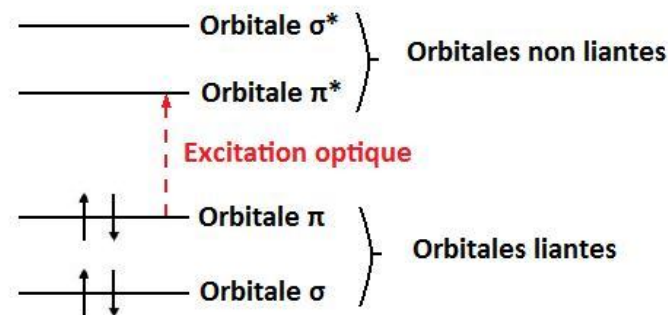
cristaux moléculaires organiques sont en réalité des solides liés par des liaisons de Van der Waals, beaucoup plus faibles que les liaisons covalentes liant des semi-conducteurs tels que Si ou GaAs. Ainsi la structure et les propriétés électroniques de ces solides moléculaires sont largement déterminées simplement par les propriétés de la molécule seule. En électronique organique (aussi appelée électronique plastique), les propriétés électro-optiques intéressantes de la plupart des matériaux organiques peuvent se comprendre en utilisant le modèle des HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

## 1.2. HOMO et LUMO dans les semi-conducteurs organiques

Qu'il soit sous la forme de petites molécules ou de polymères, un semi-conducteur organique (SCO) possède toujours un système d'électrons  $\pi$  conjugués provenant de la mise en commun des orbitales  $p_z$  des atomes de carbone hybridés  $sp^2$  : il s'agit en fait d'une combinaison linéaire des orbitales  $2s$ ,  $2p_x$  et  $2p_y$ . Deux sortes de liaisons se forment alors : les liaisons de type  $\sigma$ , fortes, qui constituent en quelque sorte le squelette de la molécule, et les liaisons  $\pi$  (orbitale moléculaire liante occupée) et  $\pi^*$  (orbitale moléculaire anti-liante non occupée) qui sont elles beaucoup plus faibles et proviennent de la combinaison linéaire des orbitales atomiques  $2p_z$  (cf. Fig. 1.1). Ces deux dernières orbitales  $\pi$  et  $\pi^*$  constituent respectivement les niveaux HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) du SCO. Ainsi, les niveaux énergétiques occupés par les orbitales moléculaires  $\pi$  étant plus faibles que ceux des liaisons  $\sigma$ , la transition la plus favorable (la plus probable) se fait toujours entre ces deux niveaux et avec un gap énergétique typique compris entre 1.5 et 3eV [1] cela permet l'excitation dans le domaine du visible (cf. Fig. 1.2).



**Fig. 1.1.** (a) Schéma d'une molécule simple d'éthène avec sa liaison  $\sigma$  forte et ses doubles liaisons  $\pi$  provenant des atomes de carbone hybridés  $sp^2$  (b) Vue schématique du système d'électrons  $\pi$  délocalisés d'une molécule de benzène.



**Fig. 1.2.** Niveaux énergétiques d'une molécule conjuguée  $\pi$

On parle de molécule conjuguée lorsque celle-ci est constituée d'une alternance de liaisons simples et doubles (voir triples). Dans ce cas, les électrons  $\pi$ , i.e. les électrons appartenant à l'orbitale moléculaire  $\pi$  sont fortement délocalisés. Ainsi ils peuvent interagir avec d'autres sites et donc participer au mouvement de charges entre les molécules d'un matériau organique. Ceci constitue la base des propriétés de conduction des SCO.

### 1.3. Amorphicité des semi-conducteurs organiques

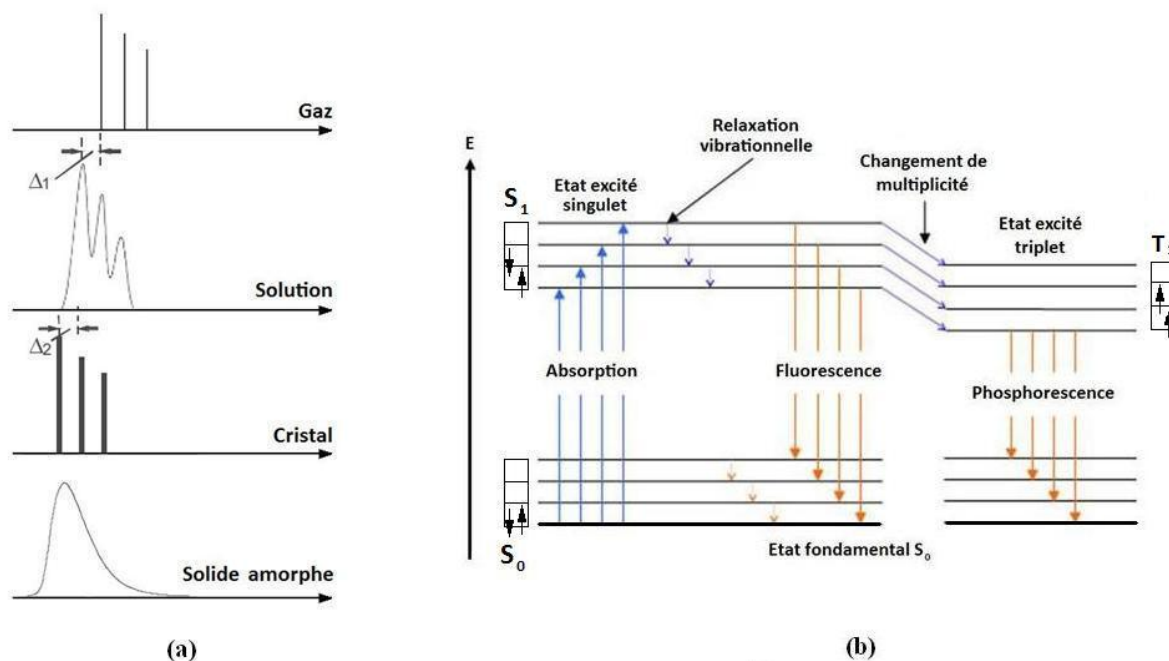
A la différence des semi-conducteurs inorganiques (SCI), les SCO sont pour la plupart amorphes et présentent donc un désordre structural important. Ainsi, n'ayant pas d'états d'énergie délocalisés étendus, le transport des charges ne peut s'effectuer de manière cohérente dans des bandes énergétiques parfaitement définies. Il s'agit plutôt d'un procédé de transport par saut, aléatoire, entre des états énergétiques localisés. Ces « sauts » s'opérant

généralement par effet tunnel assisté par les phonons ont donné à cette théorie de transport des charges dans les SCO le nom de “*hopping*”.

On notera cependant ici que dans le cas spécifique des polymères et des cristaux moléculaires, une certaine périodicité peut se retrouver dans le réseau atomique. Ainsi, grâce à la particularité qu’ont les SCO à se déformer lors de l’ajout d’une charge (dans l’unique but d’acquies une conformation énergétique plus favorable), il se crée dans de telles structures une entité appelée *polaron* qui est en fait le couplage de la charge et de la déformation moléculaire associée. Énergétiquement parlant ce polaron représente un niveau d’énergie à l’intérieur du gap du SCO et participe donc grandement au transport des charges. Cependant, nous négligerons ces aspects polaroniques par la suite afin de se concentrer sur l’étude des SCO à base de petites molécules, largement amorphes.

## 1.4. Transitions électroniques et propriétés optiques

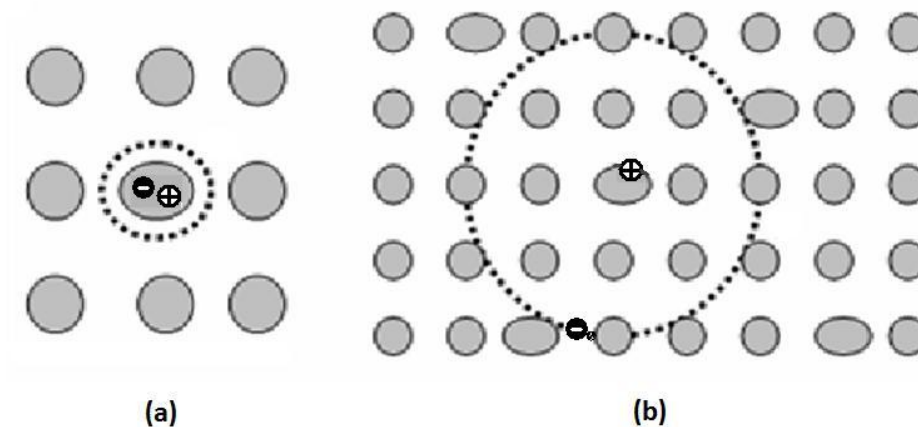
Comme expliqué précédemment, la faible délocalisation électronique présente dans les molécules organiques entraîne de nombreuses différences par rapport aux SCI. Notamment il existe une forte similitude des spectres d’absorption optique ainsi que des spectres de luminescence entre les différents états de la molécule. Seul un léger décalage en énergie apparaît entre la phase gazeuse et la phase solide ou aqueuse, dû à la présence d’un solvant (cf. Fig. 1.3. a). Cela entraîne également deux autres particularités propres aux SCO : d’abord, l’existence d’états de spin bien définis (singulet et triplet) exactement comme dans une molécule seule, ce qui a de fortes conséquences sur la photophysique de ces matériaux (cf. Fig. 1.3. b) ; de plus, les excitations optiques (autrement appelés « excitons ») sont pour la plupart localisées et attachées à une seule molécule, ce qui leur confère une énergie de liaison considérable, comparable à celle d’un exciton de Frenkel (état excité attaché à une seule molécule).



**Fig. 1.3.** (a) Représentation schématique des spectres optiques d'une molécule organique dans différents états ( $\Delta 1$  et  $\Delta 2$  indique le déplacement des spectres induit par le solvant lorsque la molécule est respectivement en solution et à l'état solide) (b) Diagramme de Jablonski simplifié représentant les deux principaux modes de désexcitation radiative d'une molécule organique suivant une absorption (flèches bleues): la fluorescence et la phosphorescence (flèches oranges).

## 1.5. Excitons

Les excitons sont des quasi-particules provenant de la mise en commun de deux charges de signes opposés, un électron et un trou, liés ensemble par des forces électrostatiques de Coulomb. Dans les matériaux solides, suivant le degré de délocalisation des charges mises en jeu, il existe principalement deux sortes d'excitons : les excitons de Frenkel et les excitons de Mott-Wannier [2]. La figure 1.4 ci-dessous est une représentation d'un exciton de Frenkel et d'un exciton de Mott-Wannier. L'exciton de Frenkel est très localisé spatialement et les charges le constituant sont très fortement liées entre elles. Il est généralement attaché à une seule molécule, n'excédant ainsi guère la taille de son hôte soit 0.5 à 1nm pour une énergie de liaison de l'ordre de 0.5 à 1eV. L'exciton de Mott-Wannier quant à lui est un exciton très faiblement lié possédant un rayon pouvant aller de 4 à 10nm. En général on retrouve ce type d'exciton dans les SCI possédant des structures de bande bien définies. Ainsi nous ne présenterons dans ce travail que les excitons de Frenkel qui sont les seuls à être présents dans un SCO possédant une faible constante diélectrique.



**Fig. 1.4.** Représentation schématique d'un solide organique composé de plusieurs molécules avec en (a) une exciton de Frenkel attaché à l'une d'elle et en (b) un exciton de Mott-Wannier, beaucoup plus étendu et faiblement lié.

## 1.6. Propriétés de transport des charges par des états excités

Comme nous l'avons expliqué précédemment il n'existe que très peu de structure en bande bien définie dans les SCO en général et pas du tout dans les SCO à base de petites molécules qui nous intéressent ici, on parle plutôt d'une distribution en énergie de type DOS (*Density Of States* ou densité d'états) relativement large. Ainsi les niveaux d'énergie HOMO et LUMO sont généralement répartis de manière assez étendue du fait du désordre structural des molécules organiques et sont de forme Gaussienne dans la plupart des cas. Le transport des porteurs de charges dans de tels systèmes se fait alors par un procédé aléatoire de *hopping* entre des états fortement localisés induisant une mobilité très réduite. La vitesse de saut d'un site à l'autre dépend donc principalement de la différence d'énergie entre ces sites mais aussi de la distance les séparant. Ce phénomène est également fortement lié à la température et au champ électrique. Ceci est exprimé par la formule de Poole-Frenkel ci-dessous :

$$\mu(F, T) = \mu_0(T) \exp(\beta\sqrt{F}) , \quad (1.1)$$

où  $\mu_0$  représente la mobilité du porteur de charge à champ nul,  $\beta$  est le paramètre caractéristique de dépendance en champ électrique et  $F$  est le champ électrique appliqué dans la couche organique. Bien que de nombreux travaux aient montré quelques similitudes entre les processus de transport des charges dans les SCI et ceux opérant dans les SCO [3], la densité d'état Gaussienne ainsi que les faibles interactions moléculaires au sein des matériaux



organiques restent très spécifiques. Les travaux de Bäessler et al considérant un modèle basé sur le désordre réussirent une assez bonne reproduction des résultats expérimentaux de transport des charges [4]. On notera également ici le rôle joué par les effets de charge d'espace et de piégeage, loin d'être négligeables, mais qui seront explicités et détaillés dans la partie 2 de ce chapitre.

Si l'on observe ainsi ceci d'un point de vue macroscopique, le courant à travers une couche organique peut s'exprimer comme suit :

$$j = env = en\mu F, \quad (1.2)$$

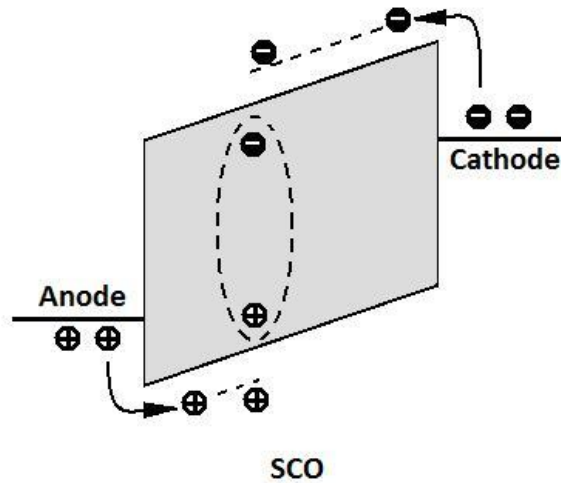
où  $e$  est la charge élémentaire,  $n$  est la densité de porteur de charges présente au sein de la couche (les porteurs libres) et  $v$  représente la vitesse de diffusion de ces porteurs pouvant également être exprimée par le produit du champ électrique et de la mobilité. Il faut également garder en tête que cette relation n'est pas toujours linéaire car la densité des porteurs ainsi que leur mobilité peuvent aussi dépendre du champ électrique.

## 2. Physique des OLED

Nous nous attacherons dans ce chapitre à expliciter les différentes structures OLED existantes, partant de la compréhension d'une OLED mono-couche simple pour comprendre le fonctionnement d'OLED multicouches plus efficaces. Nous définirons ensuite les principaux processus internes physiques et optiques opérant dans de telles structures, de l'injection des charges à l'émission de lumière.

### 2.1. Structure des dispositifs

Théoriquement une OLED peut être simplement constituée d'une couche organique comprise entre deux électrodes, une anode et une cathode, dont au moins l'une des deux doit être transparente afin de laisser échapper la lumière émise (cf. Fig. 1.5).



**Fig. 1.5.** OLED monocouche alimentée en directe où la couche organique fait en même temps office de couche d'injection, de transport et d'émission.

Dans le meilleur des cas, les électrons injectés depuis la cathode et les trous depuis l'anode se recombinent pour former un exciton au sein de la couche organique qui va ensuite se désexciter de manière radiative (ou non-radiative) pour émettre de la lumière par l'électrode transparente. Ainsi dans un tel dispositif, la couche organique est sollicitée à la fois pour l'injection des trous mais aussi des électrons (HIL et EIL respectivement pour *Hole Injection Layer* et *Electron Injection Layer*), pour le transport des trous et des électrons (HTL et ETL respectivement pour *Hole Transport Layer* et *Electron Transport Layer*) et également pour l'émission (EML pour *Emission Layer*). Cependant, ce type de structure simple est très peu efficace et présente une durée de vie très faible. En effet, la plupart des matériaux organiques ayant une mobilité de trous très différentes de la mobilité des électrons, la zone de recombinaison (zone où la majeure partie des excitons se forment) s'en trouve très décalée vers l'une des électrodes entraînant le quenching<sup>3</sup> des excitons ainsi formés. De plus, les barrières d'injection vues par les trous et les électrons provenant des électrodes étant souvent très différentes, l'un des porteurs devient très vite majoritaire dans la structure. Ne se recombinant pas avec l'autre porteur, un fort courant de fuite se crée alors et le dispositif devient instable.

---

<sup>3</sup> **quenching** : désexcitation non-radiative d'un exciton sous forme de chaleur à proximité d'une électrode métallique.

Ainsi des structures plus complètes, multicouches, se sont progressivement développées afin d'optimiser au mieux les propriétés de ces dispositifs et permettre le cas échéant d'améliorer nominativement les caractéristiques de chacune des couches jouant un rôle bien défini. La figure 1.6 ci-dessous est un exemple type de structure OLED efficace :

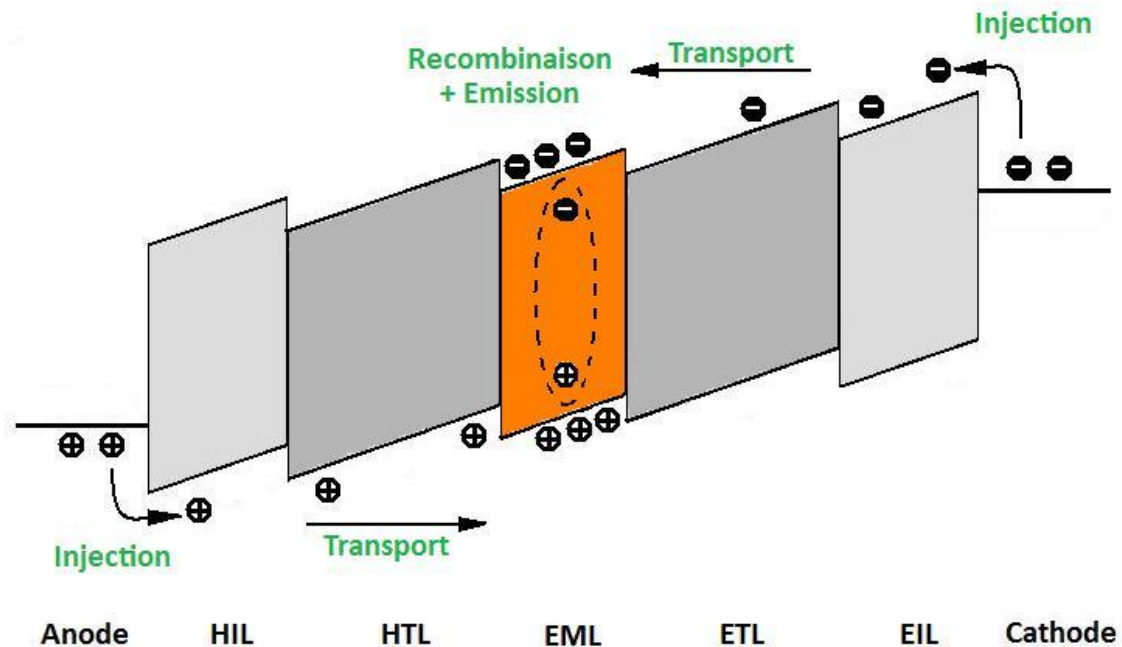


Fig. 1.6. OLED multicouche efficace.

On notera également ici la présence de couches de blocage (HBL et EBL pour *Hole Blocking Layer* et *Electron Blocking Layer*), autour de la couche émettrice, servant à confiner encore plus la zone de recombinaison dans l'EML.

## 2.2. Processus électriques opérant dans les OLED

L'application d'une tension directe à une OLED permet d'analyser les processus électriques suivant trois phases principales bien distinctes. D'abord, on décrira l'injection des porteurs de charges se faisant depuis les électrodes : les électrons depuis la cathode et les trous depuis l'anode. Ensuite on discutera le transport de ces charges se dirigeant vers l'électrode opposée, mues par le champ électrique interne. Et enfin on se penchera sur la formation (sous l'effet des forces Coulombiennes) et la diffusion des excitons. Les deux premières étapes sont d'une importance primordiale dans l'obtention de dispositifs efficaces [5] et à longue durée de vie [6].

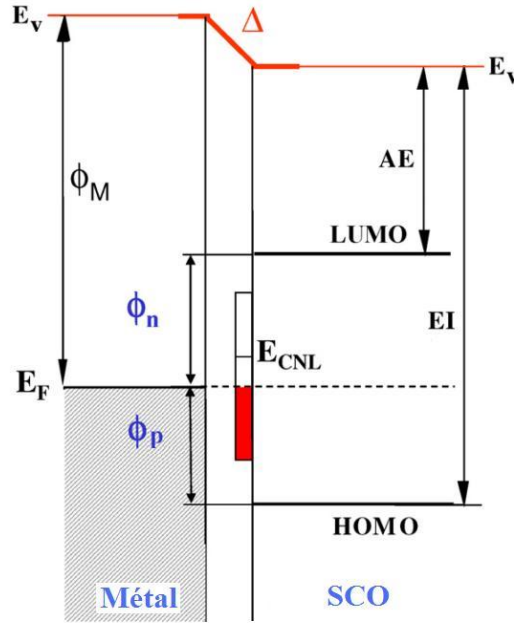
## 2.2.1. Injection des porteurs de charges

L'objectif de cette sous-section est de décrire l'injection des porteurs de charges aux électrodes et donc de mieux comprendre le fonctionnement des interfaces Metal-Organic (M-O). Le choix des électrodes apparaît extrêmement important car c'est par elles que vont se définir les barrières d'injection vues par les porteurs et donc c'est ici que l'on définira les courants majoritaires et minoritaires jouant ainsi sur le taux de recombinaison et l'efficacité de la structure. On s'intéressera également dans un second temps au dopage des couches d'injection et aux avantages certains des structures p-i-n.

### 2.2.1.1. *Les différents mécanismes d'injection*

Le problème principal inhérent aux phénomènes d'injection réside en fait dans la compréhension de l'alignement des niveaux d'énergie à l'interface entre les électrodes et les organiques. Jusqu'à récemment, le modèle bien connu de Schottky-Mott (S-M) [7], développé initialement pour la compréhension de l'injection des charges d'une électrode vers un matériau inorganique, était utilisé et finalement peu remis en question. Avant contact des deux matériaux, les diagrammes énergétiques sont alignés avec le niveau du vide. Lorsqu'on les met en contact, on atteint alors un équilibre thermodynamique et afin de conserver l'alignement des niveaux de Fermi à l'interface des matériaux, on observe une courbure des bandes d'énergie due à une redistribution des charges dans le SC. Il en résulte alors un potentiel de diffusion  $V_{bi}$  dans la couche de diffusion d'une longueur  $W$  (cf. Fig. 1.7). Cependant, plusieurs équipes de chercheurs démontrèrent au tout début des années 2000, la présence d'un dipôle interfacial rendant caduque une des principales hypothèses du modèle de S-M, à savoir l'alignement des niveaux du vide qui finalement ne l'était plus, invalidant ainsi le modèle susmentionné (cf. Fig. 1.8). Mais bien que l'hypothèse de la présence de ce dipôle ait été vérifiée à de nombreuses reprises notamment par des mesures de spectroscopie par émission de photons (PES pour *PhotoEmission Spectroscopy*), les mécanismes propres à sa formation restent encore incompris. Depuis, plusieurs hypothèses ont néanmoins été avancées, dont celle de la présence de réactions chimiques à l'interface de contact, de la formation d'ions, de la présence de forces 'miroir' ou encore d'un possible réarrangement électronique





**Fig. 1.8.** Diagramme énergétique d'une interface Metal-SCO tenant compte du dipôle  $\Delta$  se formant à l'interface des deux matériaux et entraînant un désalignement des niveaux du vide. La courbure des bandes devrait ici être également prise en compte pour un modèle énergétique complet mais seul le dipôle interfacial a été représenté par souci de clarté.

Pour obtenir la meilleure injection de charges possible, le cas idéal est celui du contact ohmique. Ainsi le courant parcourant l'OLED sera uniquement limité par les capacités de transport de charges des couches organiques. Cependant, si les barrières énergétiques sont suffisamment élevées à l'interface M-O, le courant sera inévitablement limité par l'injection. Ainsi deux principaux modèles furent développés initialement pour l'injection de charges dans les SCI : le modèle de Richardson-Schottky (R-S) décrivant l'injection par émission thermoionique assistée par le champ et le modèle de Fowler-Nordheim (F-N) décrivant l'injection par effet tunnel. Dans le modèle de R-S, l'effet tunnel est négligé et les charges ne peuvent être injectées que lorsqu'elles acquièrent suffisamment d'énergie thermique pour surmonter le potentiel maximum résultant de la superposition du potentiel externe et du potentiel de charge-image. La densité de courant dépendant de la température s'exprime alors comme suit :

$$j_{R-S} = A^* \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right) \exp\sqrt{f} \left\{ \exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right\} \quad (1.3)$$

avec  $f = \frac{q^3 F}{4\pi\epsilon\epsilon_0 k_B^2 T^2}$  ,

et avec  $W = \Phi_m - AE$  (pour les électrons) et  $W = EI - \Phi_m$  (pour les trous)

où :

- $A^*$  est la constante effective de Richardson ( $A.cm^{-2}.K^{-2}$ )
- $k_B$  est la constante de Boltzmann ( $J.K^{-1}$ )
- $T$  est la température (K)
- $q$  est la charge électronique élémentaire
- $F$  est le champ électrique externe
- $V$  est la tension appliquée

Le deuxième terme exponentiel de cette expression, propre à l'effet Schottky et décrivant la diminution de la barrière d'énergie vue par les porteurs due aux effets de la force image, vient en fait s'ajouter au premier terme 'historique' proposé initialement par Richardson et Dushman au début du XXème siècle concernant l'injection de charges d'un métal vers le vide [11, 12]. Le dernier terme exponentiel révèle quant à lui la dépendance du courant à la tension appliquée. Dans le modèle de F-N maintenant, seul la possibilité pour les charges d'être injectées par effet tunnel est prise en compte, mettant de côté les effets de la force image. Ainsi l'expression de la densité de courant lorsque les charges sont confrontées à une barrière de potentiel de forme triangulaire [13] est exprimée comme suit :

$$j_{F-N} = CF^2 \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m^*}W^{3/2}}{3\hbar qF}\right) \text{ avec } C = \frac{q^3}{16\pi^2\hbar W}, \quad (1.4)$$

où :

- $m^*$  représente la masse effective du porteur de charge dans le SC
- $F$  est le champ électrique à l'interface
- $\hbar$  est la constante de Planck réduite
- $W$  est la hauteur de barrière vue par les porteurs de charges

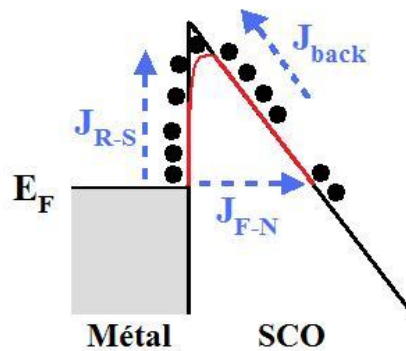
Aujourd'hui, le modèle le plus couramment utilisé pour décrire l'injection des charges depuis un métal vers un SCO a été développé par Davids et al [14] et tient compte des deux contributions détaillées ci-dessous ( $J_{R-S}$  et  $J_{F-N}$ ) auxquelles vient s'ajouter une troisième composante notée  $j_{back}$ . Il s'agit en fait d'un courant de recombinaison allant du SCO au

métal et donc s'opposant en termes de direction aux deux autres types de contributions au courant précédemment décrites (cf. Fig. 1.9). Ce courant est de la forme suivante :

$$j_{\text{back}} = \frac{A^* T^2}{N} p(L) \quad , \quad (1.5)$$

où :

- $N$  est la densité d'états
- $p(L)$  est la concentration de trous en  $L$
- $L$  est la longueur du dispositif



**Fig. 1.9.** Schéma de principe du modèle de Davids et al avec la contribution des 3 types de courant : le courant de R-S avec en rouge la diminution de la barrière vue par les porteurs de charge (effet Schottky), le courant de F-N par effet tunnel et enfin le courant de recombinaison inverse.

Finalement, l'expression de la densité de courant injectée par un métal dans un SCO s'écrit:

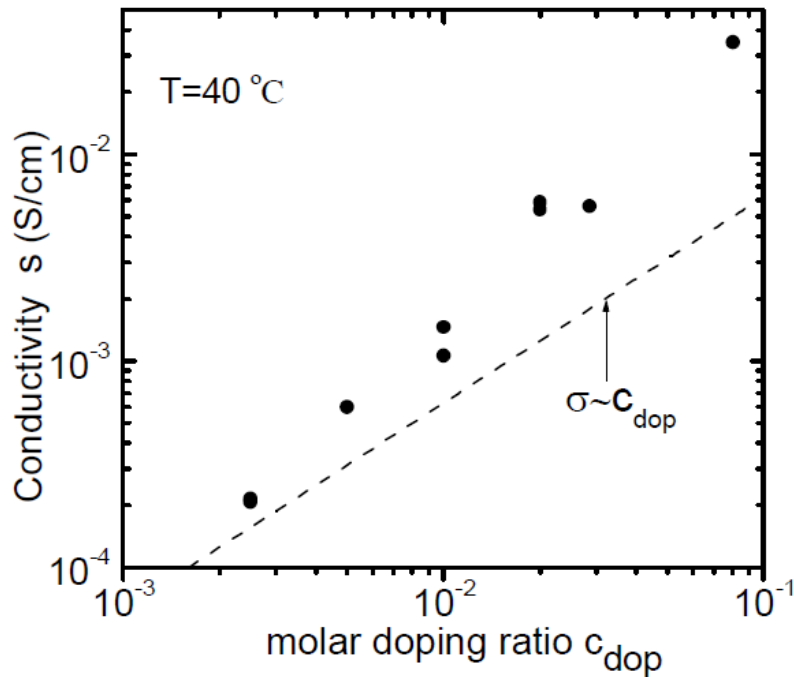
$$J = j_{R-S} + j_{F-N} - j_{\text{back}} \quad . \quad (1.6)$$

### 2.2.1.2. Le dopage des couches d'injection

Du fait de la faible mobilité des porteurs de charges dans les matériaux organiques amorphes l'idée de doper les SCO apparut rapidement comme étant très intéressante. Par comparaison avec les SCI, il s'agit d'insérer un matériau moléculaire appelé *dopant* dans un autre matériau organique de type 'petite molécule' appelé *matrice*. Contrairement au cas des SCI, le dopant n'est pas véritablement une impureté mais le plus souvent un autre matériau organique pouvant également être de type 'petite molécule'. En général ce dopant est co-évaporé en même temps que la matrice et présente un pourcentage massique très faible de l'ordre de quelques pourcents. Il peut aussi bien être accepteur (i.e. de type  $p$  et donc inséré

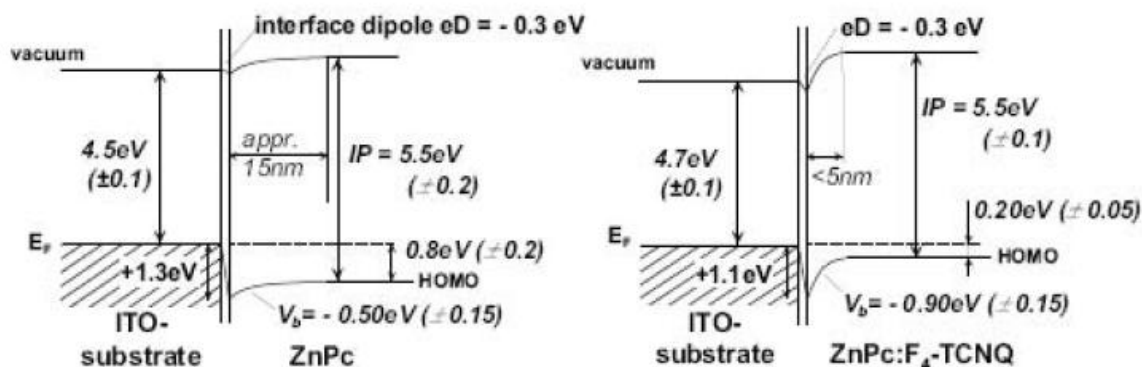


dans la HIL) que donneur (i.e. de type  $n$  et ainsi inséré dans le EIL). Pfeiffer et al réalisèrent une des premières études de base démontrant l'augmentation drastique de la conductivité d'une couche de zinc-phthalocyanine (ZnPc) avec l'augmentation de son dopage  $p$  en 2, 3, 5, 6-tetrafluoro-7, 7, 8, 8-tetracyano-quinodiméthane ( $F_4$ -TCNQ) [15]. La figure 1.10 ci-dessous explicite ce phénomène :



**Fig. 1.10.** Conductivité du complexe ZnPc :  $F_4$ -TCNQ en fonction de la concentration du dopage à  $40^\circ\text{C}$ . La courbe en pointillée représente une dépendance linéaire (extrait de [15]).

Blochwitz et al démontrèrent quant à eux grâce à la spectroscopie UPS/XPS que dans ce même cas la présence du  $F_4$ -TCNQ qui est un fort accepteur entraîne le décalage du niveau de Fermi de la matrice en ZnPc vers le niveau HOMO et engendre ainsi une courbure des bandes accentuée par rapport à celle du ZnPc non dopé [16] (Fig. 1.11).



**Fig. 1.11.** Diagramme énergétique du SCO ZnPc, non dopé (à gauche) et dopé au F<sub>4</sub>-TCNQ (à droite), déposé sur ITO. Les niveaux énergétiques ont été calculés par XPS/UPS (extrait de [16]).

Cette courbure accentuée des bandes entraîne la formation d'une zone de charge d'espace (ZCE<sup>4</sup>) bien plus fine favorisant alors grandement l'injection des charges (en l'occurrence dans cet exemple des trous) par effet tunnel. Ceci engendre alors un contact aux électrodes de type quasi-ohmique voire ohmique et permet ainsi de s'affranchir des barrières énergétiques vues par les porteurs injectés à ces interfaces.

Concernant l'injection des électrons du côté de la cathode, les raisonnements sont similaires. Cependant une différence de taille existe. En effet, trouver un dopant donneur est plus compliqué qu'un dopant accepteur car celui-ci doit présenter un niveau HOMO plus important que le niveau LUMO de la matrice dans laquelle il est incorporé. Ceci est effectivement très délicat car alors le matériau devient très instable [17]. Ainsi il n'est plus rare de voir des dopages n aux métaux alcalins tels qu'au Li, au Cs ou encore au Ca. Dans le cas d'un dopage métallique, le pourcentage massique de dopant est beaucoup plus élevé (pouvant aller jusqu'à 1:1) et des problèmes de diffusion des atomes de métal peuvent dans certains cas jouer un rôle néfaste non négligeable. Ainsi l'insertion d'une couche supplémentaire de blocage peut être requise.

4 La notion de **Zone de Charge d'Espace (ZCE)** sera développée dans la section suivante (paragraphe 2.2.2.2).

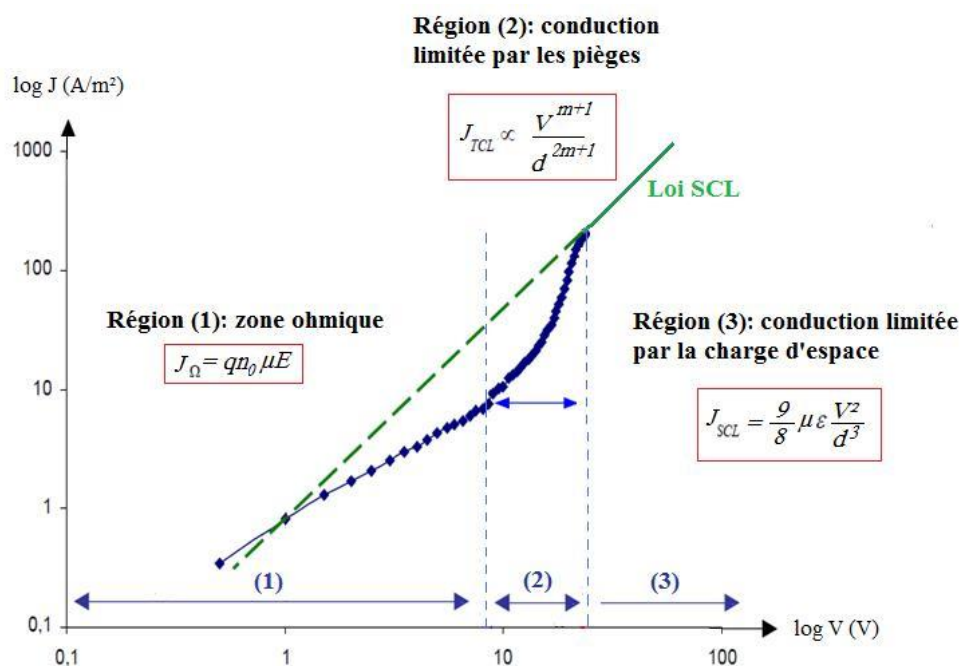
Aujourd'hui la plupart des applications utilisant l'OLED utilisent des couches d'injection dopées affichant ainsi des performances électriques très intéressantes avec des efficacités de plus en plus élevées [18].

## 2.2.2. Transport des porteurs de charges dans les couches organiques

Après passage au travers de la barrière constituée par l'interface M-O, les charges vont se déplacer sous l'action du champ électrique. On s'attachera alors ici à décrire d'abord de manière générale les différents régimes de conduction opérant dans les SCO. Nous introduirons alors quelques notions essentielles à la compréhension de ces différents régimes comme la zone de charge d'espace (ZCE). Et enfin nous nous intéresserons aux interfaces organique-organique (O-O).

### 2.2.2.1. Régimes de conduction dans les SCO

Pour discuter des différents régimes de conduction opérant dans les SCO, intéressons-nous à une courbe caractéristique densité de courant-tension (J-V), ici en échelle logarithmique, qui présente en fonction de la tension appliquée différentes phases relatives aux mécanismes internes de la diode organique (cf. Fig. 1.12).



**Fig. 1.12.** Caractéristique J-V typique d'une diode organique présentant en fonction de la tension appliquée à ses bornes les régions relatives aux différents mécanismes de transport prédominant.

Pour des faibles tensions (cf. région (1) Fig. 1.12) la densité de charges à l'équilibre ( $n_0$ ) est supérieure à la densité de charges injectées. Ainsi la conduction est principalement assurée par ces charges libres déjà présentes dans le SCO et la densité de courant traversant la diode est linéaire. Lorsque la tension augmente (cf. région (2) Fig. 1.12), la présence de pièges profonds, dont les niveaux d'énergie sont distribués selon une loi exponentielle, va limiter le transport du courant. On parle alors de courant limité par les charges piégées soit TCL (pour Trap Charge Limited en anglais). La mobilité effective croît alors avec la tension selon une loi en  $V^{m+1}$  où  $m$  est un paramètre caractéristique de la profondeur moyenne des pièges. Et lorsque la tension devient suffisamment élevée et que tous les pièges sont remplis (cf. région (3) Fig. 1.12), le courant va alors suivre une loi SCL (pour Space Charge Limited en anglais) où il sera alors limité par la charge d'espace.

#### 2.2.2.2. *Notion de charge d'espace*

Pour expliquer un peu plus en détails ces différents modèles de conduction dans les SCO, il faut au préalable définir le concept de charge d'espace. Cette notion considère non plus la totalité des charges comme un ensemble de charges discrètes mais plutôt comme un continuum de charges, représenté par une distribution volumique (ou surfacique). D'après la loi de Poisson, ces charges d'espace vont déformer le champ électrique. Ainsi, on fera la distinction entre cette ZCE due soit à la présence de charges piégées donc fixes (cas du modèle TCLC), et la ZCE due à la présence de charges mobiles à des tensions plus élevées (cas du modèle SCLC).

Commençons alors par le cas du modèle SCLC. La théorie de ce modèle fut initialement développée par Lampert et Mark [19] pour les isolants cristallins. Les conditions requises pour qu'un courant soit effectivement limité par la charge d'espace sont les deux suivantes :

- (i) le courant dû aux porteurs injectés est celui d'un contact ohmique.
- (ii) le temps de relaxation diélectrique<sup>5</sup> du matériau est supérieur au temps de dérive des porteurs entre les deux électrodes.

---

<sup>5</sup> Le **temps de relaxation diélectrique** est le temps nécessaire au rétablissement de la neutralité électrique au sein du matériau isolant considéré.

Ainsi, pour un empilement où seul un type de porteur de charges est injecté (courant unipolaire), où aucune charge ni piège ne sont présents initialement et considérant une mobilité constante, il a été montré que ce courant SCL obéit à la loi de Mott-Gurney (M-G) [19] :

$$J_{\text{SCLC}} = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{V^2}{d^3} . \quad (1.7)$$

On peut également définir l'équation similaire pour une mobilité cette fois dépendante du champ (cf. équation 1.1 de la mobilité de P-F). Le courant SCL peut ainsi s'approximer (d'après l'approximation de Murgatroyd [20]) par :

$$J_{\text{SCLC}}^{(\text{PF})} \approx \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu_0 \frac{V^2}{d^3} \exp \left( 0.89 \beta \sqrt{V/d} \right) . \quad (1.8)$$

Cependant il s'avère que cette expression n'est valide qu'à des tensions élevées. En effet, dans un dispositif monoporteur réel il y a toujours une densité de pièges non nulle initialement dans le SCO. Ainsi, il faut atteindre une certaine tension afin que tous ces pièges soient remplis.

Dans le cas de tensions plus faibles, on parle alors effectivement de TCLC. Ce modèle suppose une distribution exponentielle de pièges et la loi traduisant la dépendance en puissance de la densité de courant avec la tension est de la forme:

$$J_{\text{TCLC}} \sim V^{m+1} , \quad (1.9)$$

où  $m$  est un paramètre empirique caractéristique de la distribution et de la profondeur des pièges de la bande interdite du SCO [21].

Cependant, cela devient beaucoup plus complexe lorsqu'il s'agit de structures complètes : plusieurs hétérojonctions, les deux porteurs injectés simultanément et la recombinaison de ceux-ci doivent être autant de paramètres à prendre en compte dans la simulation électrique de tels dispositifs.

### 2.2.2.3. Conduction par piégeage multiple (*multiple trapping*)

Dans ce mode de conduction, le transport des charges s'opère entre des états délocalisés étendus constituant la bande énergétique et peuvent être interrompus par des états cette fois très localisés appelés 'pièges'. Il s'agit du mécanisme prépondérant opérant pour le transport des charges dans le modèle TCL.

Les charges mues sous l'effet du champ électrique appliqué aux bornes de l'OLED peuvent en effet transiter par des états localisés mais vont alors soit être libérées au bout d'un certain temps, soit se recombiner avec des charges de signe opposé. Ainsi, pour un site localisé donné, si le taux de recombinaison est supérieur au temps de libération, on parlera de *centre de recombinaison* ; dans le cas contraire cet état constituera effectivement un *piège*. Cette différenciation sera essentiellement dictée par la profondeur du piège (i.e. son énergie), par la température mais également par le rapport entre les charges majoritaires et les charges minoritaires, i.e. la balance de charges du dispositif.

La présence de ces 'pièges' peut avoir plusieurs origines. Il peut simplement s'agir d'impuretés résiduelles apparues lors de la synthèse du matériau (cela est de plus en plus rare cependant du fait de la qualité croissante des matériaux commerciaux utilisés, la plupart du temps sublimés à deux reprises) soit pendant le dépôt même de ceux-ci (une contamination croisée avec un autre matériau également déposé dans la même chambre d'évaporation est toujours possible). Il peut également s'agir de défauts structuraux des molécules organiques car la polarisation des molécules environnantes peut potentiellement modifier les niveaux HOMO/LUMO. Une autre cause possible peut résider dans la qualité du dépôt évaporé. En effet, une couche trop fine peut se révéler très inhomogène de par sa structure voire non uniforme ou même présentant des trous à certains endroits...constituant ainsi des sites privilégiés pour la création de pièges.

Il est important également de noter que, d'une part ces pièges ne participent pas à la conduction des charges dans les couches organiques du fait que celles-ci restent bloquées, mais de plus que ces charges piégées influent grandement sur la distribution du champ électrique interne au sein de l'OLED du fait de leur propre charge coulombienne. Ainsi on comprendra que plus le taux de libération des charges piégées est faible, plus l'équilibre

thermodynamique de la structure sera long à atteindre. C'est d'ailleurs exactement ce qu'il se passe dans le mode TCL.

#### 2.2.2.4. Conduction par sauts (*hopping*)

Dans ce mode de conduction dit de *hopping*, le transport des charges au sein des couches organiques s'effectue par un transfert de charges entre deux molécules voisines (ou deux segments d'une même chaîne d'un polymère). D'un point de vue chimique ce transfert de charges entre molécules voisines s'apparente à une réaction d'oxydoréduction entre ces deux sites.

Ce modèle fut initialement développé afin que la mobilité de type P-F (i.e. dépendante du champ) soit valide sur une plage de tension la plus étendue possible. De plus, il doit prendre en compte deux mécanismes très distincts. D'une part les interactions intermoléculaires dues au désordre topologique local conduisant aux distributions énergétiques des sites de sauts, et d'autre part les interactions intramoléculaires dues aux déformations moléculaires subies par les molécules organiques lors de l'ajout ou du retrait d'un électron. Ainsi différents modèles furent développés suivant l'importance accordée à chacun de ces deux mécanismes et nous ne nous intéresserons donc ici qu'à ceux relatifs aux petites molécules où les interactions intermoléculaires sont largement prédominantes dû encore une fois à la faible périodicité de ces matériaux (et donc à un couplage électron/phonon très faible).

Ainsi afin de mieux décrire le désordre énergétique inhérent aux SCO, le formalisme EGDM (Extended Gaussian Disorder Model) fut développé et utilisé pour la première fois par Bässler [22]. Il suppose un transport intermoléculaire par sauts dans une distribution gaussienne de densité d'états dont l'expression est généralement donnée sous la forme suivante :

$$\rho(E) = \frac{N}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-E^2}{2\sigma^2}\right), \quad (1.10)$$

où  $N$  est la densité de molécules,  $\sigma$  l'écart-type et  $E$  l'énergie relative par rapport au centre de la densité d'états. Ce formalisme prévoit effectivement la dépendance en champ de la mobilité, donnée par la formule suivante [23] :

$$\mu_{EGDM} = \mu_0 \exp \left[ - \left( \frac{2\sigma}{3k_B T} \right)^2 + C \left( \left( \frac{\sigma}{k_B T} \right)^2 - \Sigma^2 \right) \sqrt{F} \right], \quad (1.11)$$

où  $C$  est une constante (généralement déterminée par simulation),  $\sigma$  est la largeur de densité d'états et  $\Sigma$  décrit le désordre spatial. Cependant ce modèle n'est valide que sur une plage de champ électrique restreinte aux champs électriques supérieurs à  $10^5$  V/cm.

Afin d'élargir donc la plage de validité de la dépendance P-F de la mobilité, Gartstein et Conwell introduisirent un nouveau formalisme de désordre corrélé spatialement tenant compte des interactions charges-dipôle à longue portée : le ECDM (Extended Correlated Disorder Model). Novikov et al proposèrent ainsi dans le cadre de ce formalisme une équation empirique de la mobilité [23] :

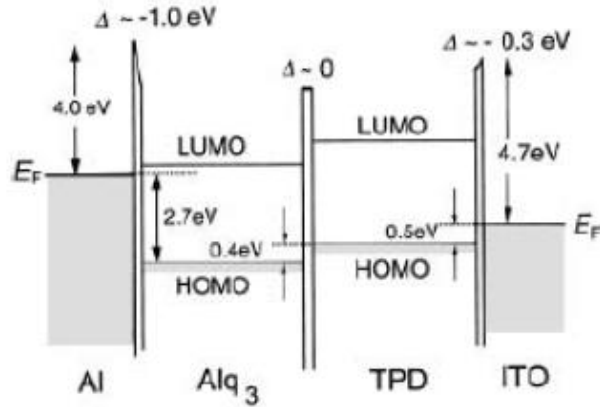
$$\mu_{ECDM} = \mu_0 \exp \left[ - \left( \frac{3\sigma}{5k_B T} \right)^2 + C_0 \left( \left( \frac{\sigma}{k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} - \Gamma \right) \sqrt{\frac{qaF}{\sigma}} \right], \quad (1.12)$$

où  $C_0$  et  $\Gamma$  sont également des constantes déterminées par simulation,  $a$  est la maille du réseau cubique utilisée pour le maillage et  $q$  est la charge électronique élémentaire. Ce dernier modèle représente encore aujourd'hui l'un des modèles le plus couramment utilisé pour simuler le transport des charges par sauts dans les SCO.

#### 2.2.2.5. Interfaces organique-organique (O-O)

Tout d'abord intéressons-nous aux interfaces organique-organique (O-O). Ces hétérojonctions jouent en effet un rôle primordial dans le transport des charges et dans leur acheminement vers la zone de recombinaison. La différence entre niveaux HOMO (ou LUMO) de deux matériaux organiques accolés va donc conditionner l'injection des charges ou leur blocage. La loi de Schottky-Mott invalidée pour les interfaces M-O semble cependant convenir ici et apparaît communément validée pour la plupart des interfaces O-O. En effet, les niveaux du vide sont alignés et les bandes d'énergie restent plates (i.e. pas de courbure). Un exemple classique est celui de l'étude UPS de l'interface entre l' $Alq_3$  et le TPB. Le diagramme énergétique de cet empilement proposé par Ishii et al [8] est représenté ci-dessous Fig. 1.13.





**Fig. 1.13.** Diagramme énergétique avant contact obtenu par analyse UPS de l'interface Alq<sub>3</sub>-TPD où l'hypothèse des bandes plates est supposée (extrait de [8]).

On peut toutefois souligner ici quelques travaux montrant certaines restrictions possibles à ces hypothèses concernant les interfaces O-O. On citera notamment les travaux de Tang et al montrant une corrélation entre l'état de surface du substrat et l'alignement des niveaux énergétiques à l'interface O-O [24]. Néanmoins, la loi de Schottky-Mott reste valide pour la plupart des SCO et supposant ainsi la condition de bande plate, l'injection par effet tunnel de charges à une interface O-O est négligée. Ainsi la loi plus générale de Davids et al reste communément admise pour ce type d'interface O-O mais sans la contribution d'injection par effet tunnel.

### 2.2.3. Formation et diffusion des excitons

Comme nous l'avons vu précédemment au paragraphe 1.5, nous ne nous intéresserons ici qu'aux SCO de type petites molécules et donc nous considérerons que les excitons formés seront uniquement de type Frenkel, où l'électron et le trou sont fortement liés (leur énergie de liaison pouvant atteindre 1eV). Ces excitons ne pourront se former, par attraction coulombienne des charges de signes opposés, qu'à condition que celles-ci soient suffisamment proches l'une de l'autre. On définit ainsi un rayon de capture critique  $R_C$  appelé rayon de Coulomb :

$$R_C = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T}, \quad (1.13)$$

où  $q$  est la charge élémentaire de l'électron,  $\epsilon_0$  la permittivité du vide,  $\epsilon_r$  la permittivité relative du matériau organique,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température. Ainsi, à

température ambiante ( $T = 300\text{K}$ ) et pour un SCO typique ( $\epsilon_r \approx 3$ ), on obtient un rayon de Coulomb de l'ordre de  $19\text{nm}$ . Or, ceci restant très supérieur au libre parcours moyen des porteurs de charges dans la plupart de ces SCO amorphes ( $\approx 1\text{nm}$ ), on peut dire que la probabilité de thermalisation des porteurs de charge autour des centres de capture est très faible. Ainsi, on peut utiliser la théorie de Langevin pour décrire les mécanismes de recombinaison des porteurs :

$$R_L = \xi np \quad (1.14)$$

$$\xi = q[\mu_n(F, T) + \mu_p(F, T)] \quad (1.15)$$

où  $n$  (resp.  $p$ ) est la concentration en électrons (resp. en trous) et  $\mu_n$  (resp.  $\mu_p$ ) est la mobilité des électrons (resp. des trous). Cependant, ce formalisme ne prend pas en compte les éventuelles recombinaisons des charges piégées par les dopants dans les couches émissives. Ainsi, on utilisera préférentiellement le modèle de Shockley-Read-Hall (SRH) [25] où le taux de recombinaison électron/trou via les pièges est généralement exprimé par :

$$R_{\text{SRH}} = \frac{np - n_1 p_1}{\tau_{p0}(n + n_1) + \tau_{n0}(p + p_1)} \text{ avec } n_1 = n + N_{\text{LUMO}} \exp\left[\frac{-(E_{\text{LUMO}} - E_t)}{k_B T}\right] \quad (1.16)$$

$$\text{et } p_1 = p + N_{\text{HOMO}} \exp\left[\frac{-(E_{\text{HOMO}} - E_t)}{k_B T}\right]$$

où  $\tau_{n0}$  (resp.  $\tau_{p0}$ ) représente le temps de recombinaison des électrons (resp. des trous).

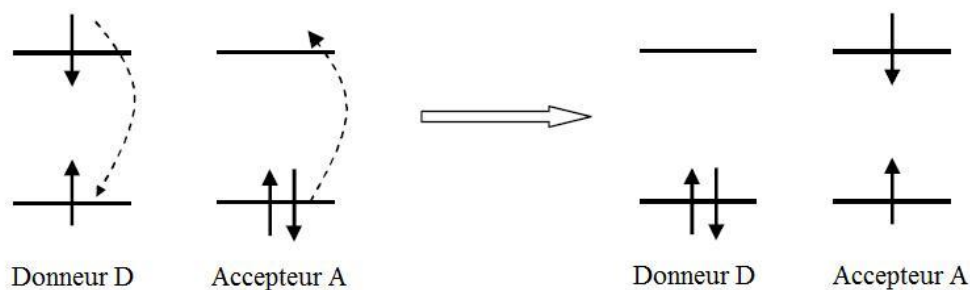
Maintenant que nous avons défini les principaux mécanismes régissant et expliquant la recombinaison des charges en excitons, nous pouvons nous intéresser à leur diffusion. Les excitons peuvent effectivement diffuser dans un solide. Cependant comme ils sont sous la forme d'états excités moléculaires mobiles au sein desquels plus aucun transfert de charge ne peut s'opérer, cette diffusion ne peut se comprendre qu'en termes de transfert énergétique. Ainsi ce processus est appelé migration énergétique et il est d'usage de le caractériser par l'expression d'une longueur de diffusion :

$$L_D = \sqrt{D_e \tau}, \quad (1.17)$$

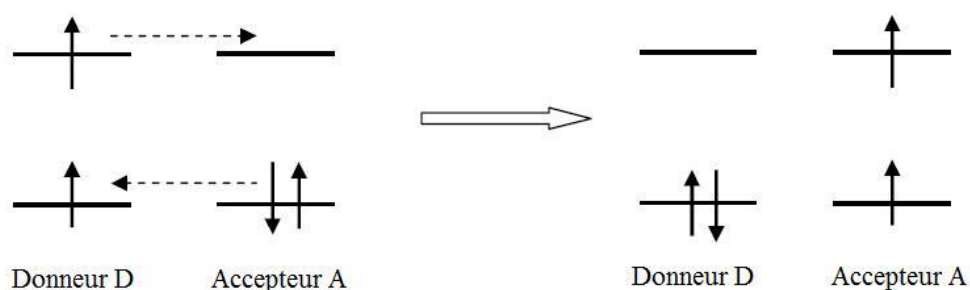
où  $D_e$  est la constante de diffusion et  $\tau$  la durée de vie de l'exciton. Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour déterminer expérimentalement cette longueur caractéristique. La technique de recombinaison bimoléculaire ou encore la méthode de photoconduction sont les deux principales. On sait ainsi que pour la plupart des matériaux organiques fluorescents, cette longueur dépasse rarement 10nm (exemple de l'Alq<sub>3</sub> [26]).

En général, on distingue deux mécanismes différents de transfert énergétique pouvant s'opérer entre deux molécules (semblables ou différentes) : le transfert Förster et le transfert Dexter. Le premier est un mécanisme de transfert longue distance ( $\sim 4-10\text{nm}$ ) permettant aux excitons de diffuser via le couplage dipôle-dipôle entre un donneur D (*host* ou *matrix* en anglais) et un accepteur A (*guest* ou *dopant* en anglais) (cf. Fig. 1.14). Le taux de transfert de ce mécanisme est principalement dicté par le recouvrement de l'absorption de A et de l'émission de D. Le second type de transfert, dit de Dexter, est quant à lui un mécanisme à plus courte distance (typiquement 1nm) : en effet, il n'intervient que lorsque les orbitales moléculaires de A et de D sont suffisamment interpénétrées afin qu'un transfert de porteurs de charges puisse s'opérer (cf. Fig. 1.14).

a) Transfert d'énergie de type Förster



(b) Transfert d'énergie de type Dexter



**Fig. 1.14.** Illustration des deux principaux mécanismes de transfert énergétique entre A et D.

## 2.3. Processus optiques opérant dans les OLED

Les processus optiques opérant dans les OLED peuvent être séparés en deux parties principales : d'une part la génération de la lumière au sein même des couches émissives et d'autre part l'extraction de la lumière à l'extérieur de l'OLED.

### 2.3.1. Génération de la lumière

La génération des photons de lumière s'opèrent lors de la désexcitation radiative des excitons. En général, il n'y a que très peu de perte car les matériaux organiques émetteurs ne réabsorbent quasiment pas leur propre lumière émise. De plus, les spectres d'émission de la plupart de ces molécules organiques sont décalés vers le rouge par rapport à leur spectre d'absorption (il s'agit de l'effet Stokes) : ainsi, les matériaux organiques émetteurs apparaissent hautement transparents à l'émission de leur propre lumière. Concernant les matériaux organiques utilisés pour l'injection, le transport ou encore le blocage des charges dans l'empilement OLED, il s'agit généralement de matériaux en couches minces à très grands gaps dans lesquels la réabsorption de lumière peut également être négligée.

On notera cependant ici quelques phénomènes de perte de lumière comme l'extinction de la luminescence (*luminance quenching* en anglais) correspondant à la désexcitation non-radiative d'un exciton lorsque celle-ci s'opère à proximité d'une électrode. La dissipation d'énergie sera alors préférentiellement thermique et non radiative. On notera également la possible perte de lumière engendrée par absorption optique des couches non organiques, oxydes ou métaux : ces phénomènes étant plus spécifiques aux microdisplays, ils seront développés dans la partie 4 de ce chapitre.

### 2.3.2. Extraction de la lumière

Après génération de la lumière au sein de l'OLED, celle-ci doit sortir du dispositif vers l'extérieur généralement à travers une électrode transparente ou au moins semi-transparente. Cependant, la lumière provenant d'un milieu d'indice assez élevé (autour de 1.7 pour les matériaux organiques) et allant dans l'air (d'indice 1), une grande partie de cette lumière est totalement réfléchi et reste ainsi piégée à l'intérieur même de l'OLED. Ce phénomène peut

néanmoins être amoindri en ajoutant des couches d'indices intermédiaires afin de diminuer la chute brutale d'indice vue par les rayons lumineux.

Deux types de dispositifs existent aujourd'hui : les OLED à émission vers le bas (*Bottom-Emitting* OLED en anglais ou BEOLED) et les OLED à émission vers le haut (*Top-Emitting* OLED en anglais ou TEOLED). Les plus représentées restent les BEOLED, les TEOLED se développent de plus en plus et notamment pour les applications microdisplays car elles offrent la possibilité de disposer de l'électronique d'adressage (matrice active) sous l'OLED. Dans les deux cas il a cependant été démontré que le pourcentage de lumière extraite ne pouvait pas dépasser les 20% du total de la lumière produite au sein de l'OLED. Afin d'augmenter ce rendement, appelé *outcoupling efficiency* en anglais, divers techniques ont été développées ces dernières années comme la structure en microcavité (qui sera développée au paragraphe 3.3.2), l'insertion de couches d'indice optique adapté [27], la structuration des électrodes [28] ou encore l'utilisation de microlentilles [29].

### 3. OLED à émission vers le haut et à haute efficacité

#### 3.1. Définition de l'efficacité et efficacité quantique externe

Afin d'évaluer au mieux les performances d'une OLED trois sortes d'efficacités peuvent être définies et utilisées. On parlera ainsi d'efficacité quantique externe, d'efficacité en puissance ou encore d'efficacité en courant.

La plus utilisée pour décrire les performances d'une OLED est l'efficacité quantique externe. Cette valeur est une des plus adaptées pour évaluer les caractéristiques physiques fondamentales mises en jeu dans l'OLED qui mesure de surcroît les performances de l'OLED dans une unité radiométrique s'affranchissant de la sensibilité de l'œil humain. L'efficacité quantique externe se note généralement  $\eta_{\text{ext}}$  (en %) et est défini comme le rapport du nombre de photons émis ( $n_p$ ) à l'extérieur de l'OLED sur le nombre d'électrons injectés ( $n_e$ ). Elle est généralement exprimée comme suit :

$$\eta_{\text{ext}} = \frac{n_p}{n_e} \times 100\% = \frac{\iint \frac{2\pi E(\lambda, \theta)}{hc/\lambda} \sin \theta d\theta d\lambda}{I/e} \times 100\% \quad (1.18)$$

où  $E(\lambda, \theta)$  est l'éclairement énergétique (ou radiance) sous l'angle de vision  $\theta$  à la longueur d'onde  $\lambda$  (exprimée en W.sr),  $h$  la constante de Planck et  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide. Le nombre total d'électrons injectés est ainsi calculé en divisant le courant  $I$  injecté dans l'OLED par la charge élémentaire  $e$  de l'électron.

L'efficacité en puissance et l'efficacité en courant mesurent quant à elles les performances de l'OLED dans une unité photométrique et sont plus largement utilisées dans les domaines d'application relatifs aux microdisplays ou encore à l'éclairage car elles indiquent la consommation électrique engendrée par le dispositif OLED à une certaine luminance perçue par l'œil humain. L'efficacité en puissance est généralement notée  $\eta_p$  (en lm/W) et est définie comme le rapport de la totalité de la lumière extraite de l'OLED (en lumen) sur la puissance électrique fournie (en Watt). Elle s'exprime comme suit :

$$\eta_p = \frac{L_p}{IV} = \frac{\iint 2\pi E(\lambda, \theta) g(\lambda) \sin\theta d\theta d\lambda}{IV} . \quad (1.19)$$

S'agissant donc d'une unité photométrique, on comprendra ici l'utilité de prendre en compte l'œil humain, d'où la présence du terme  $g(\lambda)$  traduisant donc la réponse photopique de l'œil.

Et finalement l'efficacité en courant,  $\eta_c$  (en Cd/A), est définie par le ratio de l'intensité lumineuse émise normalement par rapport à la surface émissive et le courant traversant l'OLED.

### 3.2. Effet de microcavité

Du fait d'une cathode supérieure très réfléchive et d'un empilement OLED d'une épaisseur comparable à la longueur d'onde d'émission de l'OLED même, les BEOLED présentent en général déjà un léger effet de cavité. Cet effet est amplifié pour les TEOLED à cause des interférences opérant entre les multiples faisceaux internes à l'empilement OLED et de ce fait les TEOLED peuvent généralement être considérées comme des microcavités planaires.

Une microcavité est un résonateur optique à une ou plusieurs dimensions de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde optique émise par le dispositif. Pour qualifier un tel résonateur, le paramètre  $Q$  dit facteur de qualité est généralement utilisé. Pour une cavité

planaire de type Fabry-Perrot, ce facteur est relié à la longueur d'onde de résonance  $\lambda$  de la cavité ainsi qu'à la longueur optique  $L$  du résonateur, et s'exprime donc de la sorte :

$$Q = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{2\pi L}{\lambda} \left[ -\ln\sqrt{R_T R_B} \right]^{-1}, \quad (1.20)$$

où  $R_T$  et  $R_B$  sont respectivement les réflectivités des miroirs du haut (pour *Top*) et du bas (pour *Bottom*). Maintenant si l'on considère une cavité OLED avec un empilement de différents matériaux organiques  $i$  entre deux miroirs métalliques  $m$ , la longueur optique de la cavité s'exprime alors par [30] :

$$L = \sum_i n_i L_i + L_{m,cathode} + L_{m,anode}, \quad (1.21)$$

où  $n_i$  et  $L_i$  sont respectivement les indices optiques de réfraction et les épaisseurs des différents constituants organiques de la cavité.  $L_m$  représente la profondeur de pénétration effective dans chaque miroir métallique et dépend des changements de phase  $\varphi_m$  de l'onde lumineuse ( $\lambda$ ) lors de ses multiples réflexions aux interfaces métalliques, suivant [30, 31] :

$$L_m = \frac{\lambda}{4\pi} \varphi_m = \frac{\lambda}{4\pi} \arctan\left(\frac{2n_{org}k_m}{n_{org}^2 - n_m^2 - k_m^2}\right), \quad (1.22)$$

où  $n_{org}$  est l'indice de réfraction du matériau organique directement en contact avec les miroirs métalliques,  $n_m$  et  $k_m$  sont respectivement les parties réelles et imaginaires des indices de réfraction des métaux.

Les longueurs d'onde de résonance (i.e. les positions des modes de la cavité) sont données par la relation suivante :

$$m \cdot \lambda_{res.} = 2L, \quad (1.23)$$

où  $m$  est l'indice du mode de cavité considéré.

Cette expression, associée à l'équation 1.21, montre donc que l'on peut simplement modifier la longueur d'onde de résonance de la cavité considérée en changeant uniquement l'épaisseur des matériaux organiques la constituant. Ainsi, l'émission lumineuse générée par les matériaux fluorescents (ou phosphorescents) au sein même de l'empilement de la TEOLED va être modifiée et une redistribution des états de densité de photons va alors

s'opérer : seules les longueurs d'onde correspondant aux modes de résonance favorisés dans une direction donnée. Cela résulte donc en un rétrécissement du spectre réellement émis hors de la cavité et une distribution en angle de l'émission. La largeur à mi-hauteur, FWHM pour *Full Width at Half Maximum* en anglais, de la réponse spectrale de la cavité s'exprime donc par [32] :

$$\Delta\lambda_{FWHM} = \frac{\lambda^2}{2L} \times \frac{1 - \sqrt{R_T R_B}}{\pi(R_T R_B)^{1/4}}. \quad (1.24)$$

### 3.3. Amélioration des performances d'une TEOLED

Si l'on considère les différents mécanismes opérant dans les OLED, on comprend que l'efficacité quantique externe d'une TEOLED ne dépend pas uniquement des propriétés intrinsèques des émetteurs mais également de la structure électrique et optique de l'empilement considéré. Ainsi, l'efficacité quantique externe  $\eta_{ext}$  peut s'exprimer par :

$$\eta_{ext} = \eta_{out} \times (\eta_{CB} \times \eta_r \times \eta_{int}), \quad (1.25)$$

où  $\eta_{out}$  est l'efficacité optique de la TEOLED dépendant donc de son architecture optique.  $\eta_{CB}$  représente la balance de charges à l'intérieur de la couche émissive.  $\eta_r$  est l'efficacité relative à la formation d'un photon émissif pour une paire électron-trou formée (égal à 1 pour des matériaux phosphorescents mais seulement d'environ 0.25 pour les fluorescents).  $\eta_{int}$  représente le rendement quantique intrinsèque des émetteurs. On comprend donc clairement d'après cette équation 1.25 que l'obtention d'une TEOLED efficace ne dépend pas seulement de l'obtention d'émetteurs à hauts rendements quantiques, mais également d'une optimisation fine de la structure pour obtenir une efficacité électrique mais aussi optique la plus élevée possible.

Concernant plus précisément les applications de type micro-écrans, il est évident qu'une efficacité en puissance (voir la définition de  $\eta_p$  au paragraphe 3.1) la plus élevée possible est souhaitée. On s'attachera donc à réaliser un dispositif opérant sous de très bonnes conditions électriques, notamment à des tensions les plus basses possibles, comme l'indique l'équation 1.26 ci-dessous :



$$\eta_p = \eta_{\text{ext}} \times \frac{\hbar \bar{\nu}}{eV}, \quad (1.26)$$

où  $\hbar \bar{\nu}$  est l'énergie moyenne des photons émis,  $e$  est la charge de l'électron et  $V$  est la tension appliquée à l'OLED.

Dès lors que nous avons détaillé les différents facteurs influençant l'efficacité quantique externe d'une TEOLED, nous pouvons nous intéresser plus spécifiquement aux voies d'amélioration possibles de ce rendement.

D'abord on comprend que le choix de la cathode supérieure est crucial : de bonnes qualités optiques mais aussi électriques sont nécessaires. La cathode semi-transparente doit en effet posséder une haute transmittance dans le domaine du visible, une résistivité basse mais également un travail de sortie le plus faible possible pour faciliter l'injection des électrons. Cette voie d'optimisation fut d'ailleurs privilégiée grâce notamment aux possibilités de déposer des couches métalliques fines (10-15nm), conformes et surtout sans endommager les couches organiques adjacentes par évaporation thermique. Cette qualité de dépôt n'était en effet pas possible à atteindre par la technique de pulvérisation cathodique<sup>6</sup> (*sputtering* en anglais), technique largement utilisée pour déposer l'ITO des BEOLED mais très destructive pour les matériaux organiques. Pour une cathode choisie, on pourra alors optimiser son épaisseur afin que la couche métallique supérieure ainsi déposée soit suffisamment conductrice mais la plus transparente possible (ceci sera étudié plus précisément dans la partie 1.2. du chapitre 4). Notons cependant que la plupart des cathodes utilisées aujourd'hui ne dépassent que rarement les 60% de transmission, bien inférieur aux propriétés optiques de l'ITO, mais que grâce à l'ajout de couches organiques voire isolante en surface, certains travaux montrent une nette amélioration des propriétés d'extraction de la lumière [33].

L'électrode inférieure, l'anode dans le cas d'une TEOLED, a aussi un rôle important à jouer. Elle doit également être très conductrice mais surtout totalement réfléchive pour assurer un effet de cavité maximal. Une autre voie d'amélioration possible de ces électrodes réside dans

---

<sup>6</sup> **pulvérisation cathodique** : technique de dépôt utilisée notamment pour le dépôt de l'ITO consistant à extraire d'une source (une cathode) les atomes à déposer sur le substrat (l'anode) sous l'effet d'un champ électrique puissant entre ces deux électrodes dans un environnement de plasma froid.

les traitements de surface que l'on pourra appliquer avant ou pendant le dépôt de cette anode. Une étude de l'influence de différents traitements plasma sera décrite au chapitre 4.

D'un point de vue électrique maintenant, il existe plusieurs moyens d'optimiser l'injection des porteurs de charges. La section 1.3. du chapitre 4 y sera d'ailleurs dédiée. D'abord par l'insertion d'une couche fine d'oxyde à l'interface M-O. Le  $\text{MoO}_3$  comme anode par exemple a montré de très bons résultats: la tension de fonctionnement de l'OLED est diminuée et la stabilité du dispositif accrue [34]. D'autres matériaux peuvent aussi être utilisés et également à l'interface cathodique. Un autre moyen d'améliorer les performances électrique d'une TEOLED réside dans le dopage des couches d'injection. La théorie relative à ces mécanismes de dopage a déjà été développée plus haut dans la partie 2.2.1.2 de ce chapitre.

Enfin le choix même des matériaux organiques est primordial. Aujourd'hui, de nombreux industriels et universitaires travaillent à la synthèse de matériaux organiques toujours plus intéressants du point de vue de leur propriétés optiques mais surtout électriques avec des puretés approchant toujours plus les 100%.

On pourra également citer ici quelques voies d'amélioration des rendements externes de TEOLED plus originales mais prometteuses comme la structuration des surfaces métalliques des électrodes par des éléments diffractifs [35], l'utilisation de structures photoniques (la microcavité en est d'ailleurs un exemple) comme les cristaux photoniques 2D, ou encore l'adjonction de lentilles [36].

On s'aperçoit finalement que l'optimisation des paramètres électriques et l'optimisation des paramètres optiques d'une TEOLED ne sont pas complètement (souvent pas du tout même) décorrelées, ce qui rend ce travail encore plus difficile et justifie donc d'une compréhension approfondie de tous les mécanismes internes aux TEOLED, optiques mais aussi électriques. Ce travail consistant à améliorer toujours les performances électro-optiques des TEOLED fait d'ailleurs d'autant plus sens lorsque l'on considère un microdisplay. En effet, le microdisplay OLED utilise une TEOLED matricée avec un circuit d'adressage sous-jacent, ce qui comme nous allons le voir dans la partie suivante, entraîne un grand nombre de spécificités qu'il faudra bien-sûr prendre en compte tout au long de cette étude.

## 4. Le microdisplay OLED

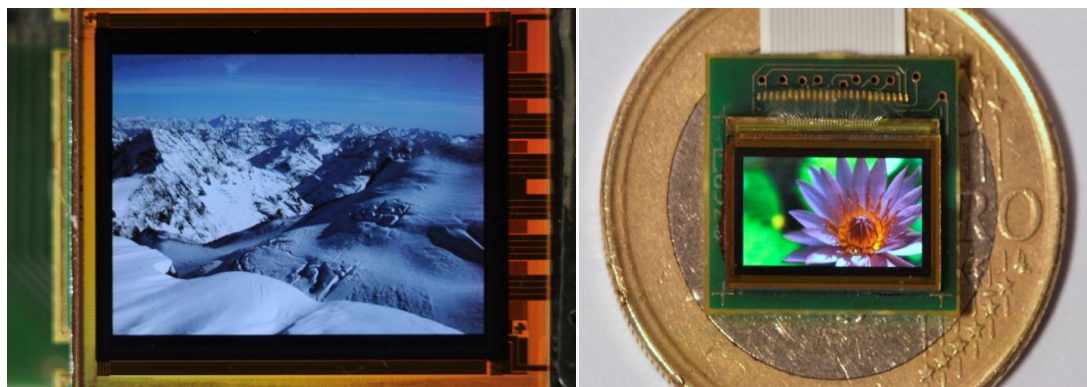
### 4.1. Historique

La technologie OLED est relativement nouvelle, suscitant beaucoup d'efforts de recherche depuis une vingtaine d'années maintenant et dont on commence seulement depuis quelques années à voir apparaître certaines applications commerciales. En effet, la démonstration par Tang et VanSlyke de la fluorescence des petites molécules puis celle des polymères conjugués par Burroughes au début des années 90 débouchèrent sur une toute première application en 1997, un écran vidéo OLED commercialisé par la société japonaise Pioneer. Dès lors que la faisabilité industrielle de tels displays était montrée, de nombreux autres industriels suivirent la voie. L'écran OLED présente en effet des avantages certains par rapport à ces principaux rivaux, le LCD (pour Liquid Crystal Display en anglais) et le PDP (pour Plasma Display Panel en anglais). D'abord il a été très vite démontré que les displays OLED, du fait que la lumière est émise directement par les couches organiques et non pas issue d'un rétro-éclairage comme c'est le cas pour les LCD, présentaient des avantages (potentiels) notables en terme de qualité d'image et de rendu de couleur avec une dépendance en angle de la luminosité bien plus faible que ses concurrents. Un autre avantage de taille attribué aux displays OLED réside dans le temps de réponse, qui apparaît être 1000 fois plus court dans le cas d'un display OLED par rapport à un écran LCD, ce qui permis notamment d'envisager plus sérieusement la réalisation de displays 3D.

Ainsi, un des premiers marchés visés pour l'application des OLED fut celui des écrans vidéo de grande taille (téléviseurs et plus récemment écrans tactiles pour la téléphonie mobile). En effet, ce marché représentant un potentiel bien plus important, c'est vers lui que se tournèrent la plupart des grands groupes tels que Pionner, Samsung ou encore Sony. L'avènement des microdisplays pris cependant un peu plus de temps car du fait de leur petite taille et de la résolution accrue nécessaire à l'obtention d'une bonne qualité vidéo, les techniques de dépôt des matériaux organiques devaient évoluer. En effet, la plupart des écrans vidéo OLED de grande taille utilisaient des polymères conjugués que l'on savait alors déposer par spin-coating. Cependant, pour la réalisation de microdisplays OLED, l'obtention d'une résolution élevée se traduisait par la réalisation d'OLED matricée rendu uniquement possible par les progrès faits dans les techniques de dépôt par évaporation thermique sous vide. Une

des premières sociétés à s'être lancée dans la réalisation à grande échelle de microdisplays OLED fut MED (MicroEmissive Displays). Cette compagnie anglaise, fondée en 1999, fit le pari de développer des microdisplays OLED à base de polymères. Cependant, malgré des débuts prometteurs, elle ferma finalement ses portes pour cause de problèmes financiers en 2008. En parallèle, plusieurs sociétés décidèrent au contraire de miser sur des microdisplays OLED à base de petites molécules : eMagin, société américaine, avec un premier produit lancé en 2001 ou encore Microoled depuis 2007 avec un microdisplay présentant une résolution record de plus d'1,5 million de pixels pour un écran de moins d'1cm de diagonal (Fig. 1.15).

Aujourd'hui encore, le marché des microdisplays OLED reste très inférieur à celui des écrans OLED de grande taille. Cependant plusieurs sociétés sont actuellement en course pour conquérir ces nouveaux marchés qui chaque année ne cessent de s'accroître. En effet, les applications pour ce type de microdisplays, bien que constituant plutôt des marchés de niche, sont finalement assez nombreuses. Le microdisplay OLED vise aujourd'hui deux principaux types d'application. D'abord, toutes les lunettes vidéo qui peuvent se décliner sous diverses formes allant des lunettes informatives présentant simplement un afficheur tête-haute jusqu'aux lunettes 3D dans lesquelles deux écrans sont nécessaires. Puis, plus récemment, les viseurs numériques pour appareil photo hybride (Fig. 1.16).



**Fig. 1.15.** Microdisplay SXGA (à gauche) et microdisplay WVGA (à droite) commercialisés par la société Microoled.



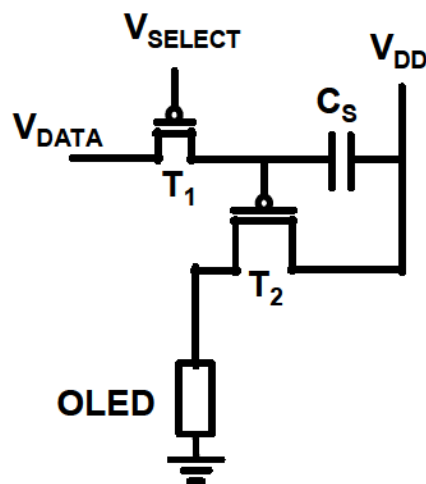
**Fig. 1.16.** Cinemizer développé par Zeiss incorporant deux microdisplays de Microoled (à gauche) et un viseur pour appareil photo hybride incorporant un écran OLED développé par SONY (à droite).

## 4.2. Circuit d'adressage C-MOS

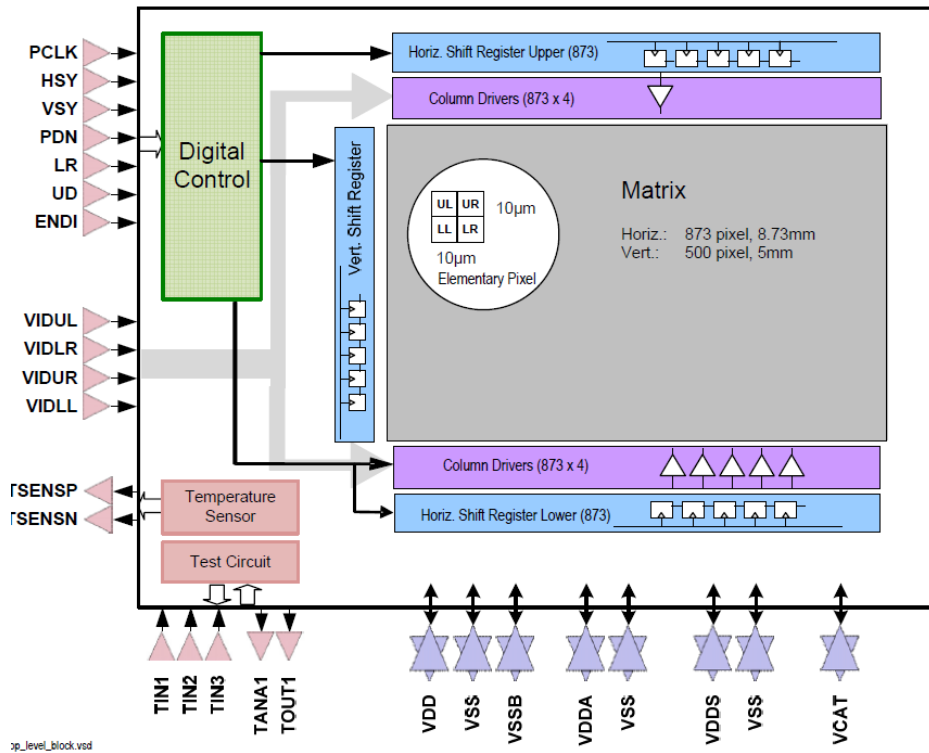
Une particularité non négligeable du microdisplay OLED réside également dans son circuit d'adressage. En effet, la technologie OLED permettant d'atteindre des luminances relativement élevées à des tensions faibles ( $<3,5V$ ), un circuit d'adressage C-MOS à base de transistors « standards » (au lieu de transistors haute-tension) est donc possible. De plus, la consommation de tels microdisplays OLED est particulièrement faible comparée à ses concurrents LCD. En effet, un micro-écran LCD dispose d'un rétro-éclairage ce qui correspond, en terme de consommation énergétique, à un état ON permanent de tous les pixels à la luminance maximum fournie par ce rétro-éclairage. Dans le cas d'un micro-écran OLED, comme l'émission de lumière est directe, on peut modifier la luminance de chaque pixel et donc réduire drastiquement sa consommation électrique. Ce caractère d'émission directe de l'OLED confère également intrinsèquement au microdisplay des contrastes très élevés, pouvant aller jusqu'à 100 000 :1. Un autre avantage certain du microdisplay OLED est son temps de réponse extrêmement court (environ 1000 fois inférieure à celui d'un micro-écran LCD). Ceci permet d'augmenter la fréquence du signal vidéo entrant afin de produire une image toujours plus fluide pour l'utilisateur mais surtout autorise une plus grande marge pour les designers de circuit. Tous ces paramètres sont à prendre en compte dans la réalisation du circuit d'adressage C-MOS.

Les écrans d'affichage capables d'afficher des images de type vidéo sont constitués d'une matrice de points élémentaires (les pixels, pour '*picture element*'). Chaque pixel peut être

commandé, via l'électronique d'adressage, dans un état allumé, éteint, ou un niveau de « gris » (cf. Fig. 1.17 représentant le schéma électrique typique d'adressage d'un pixel). Cette électronique d'adressage a essentiellement pour fonction de transformer le signal d'entrée, qui transporte le contenu vidéo de l'image sous forme série (un pixel après l'autre), en une information complètement « parallélisée », sous forme matricielle. Les fonctions successives de l'électronique sont en général un registre à décalage, dont la profondeur est équivalente au nombre de points d'une ligne de l'écran, dans lequel on entre sous forme série le contenu de la ligne, lequel contenu est ensuite envoyé sous forme parallèle à tous les points d'une ligne en même temps. Chaque pixel d'une ligne est capable de mémoriser l'information reçue, et peut être isolé électriquement du reste de la matrice, ce qui permet alors de réaliser sur la ligne suivante la même opération de mise à jour (chargement en série du registre à décalage, et envoi en parallèle de l'information à la ligne) (cf. Fig. 1.18 représentant un diagramme en blocs fonctionnels d'une telle structure matricielle d'adressage).



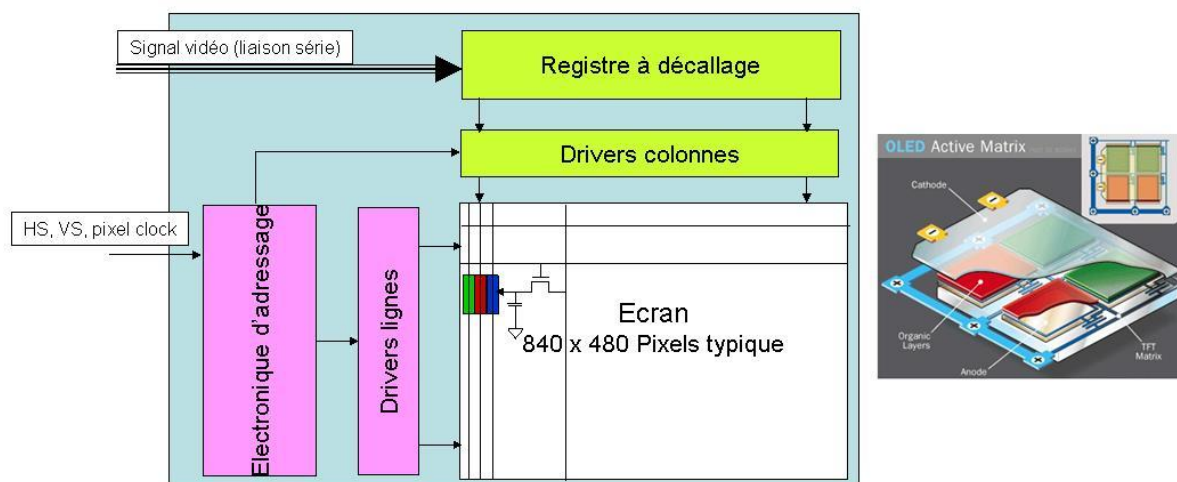
**Fig. 1.17.** Schéma électrique d'alimentation d'un pixel OLED généralement utilisé.



**Fig. 1.18.** Diagramme en blocs fonctionnels du circuit d’adressage d’un microdisplay OLED.

### 4.3. Matrice active ou matrice passive

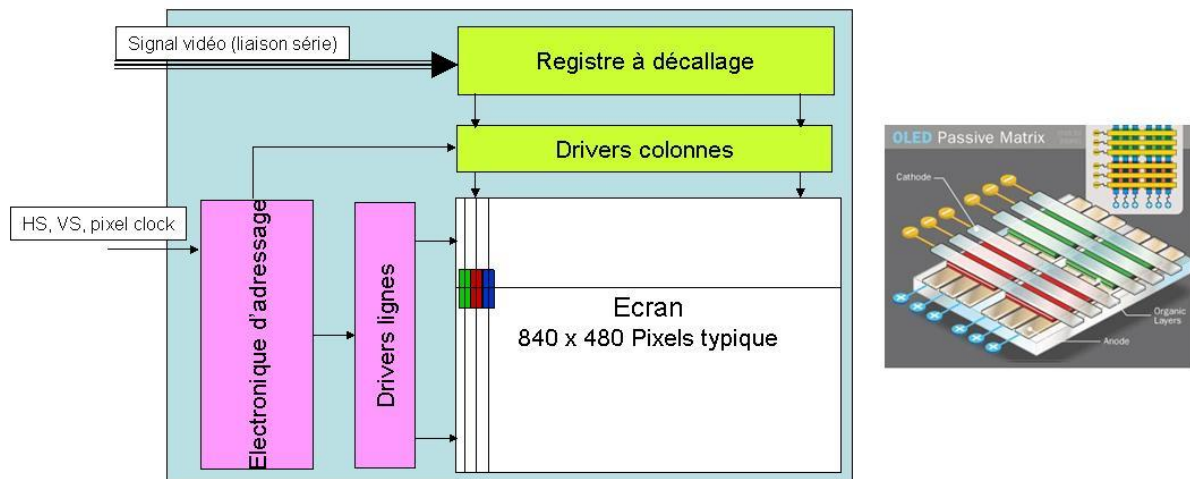
Un tel type d’adressage matriciel nécessite donc, pour chaque pixel, une fonction mémoire et une fonction commutateur. Ces fonctions sont généralement réalisées par un « matrice active », qui comporte pour chaque pixel, un condensateur (la mémoire) et au moins un transistor (le commutateur). On notera alors AMOLED (Active Matrix OLED) un écran piloté par un circuit d’adressage en matrice active. Cette configuration est de loin la plus utilisée aujourd’hui pour les dispositifs OLED. En effet, elle est bien moins consommatrice en énergie et surtout elle autorise surtout le dépôt de la cathode supérieure en couche pleine, i.e. non matriciée (cf. Fig. 1.19).



**Fig. 1.19.** (A gauche) Schéma de principe d'un adressage à matrice active. (A droite) Représentation graphique d'une AMOLED.

Il existe également, pour des affichages avec un contenu d'image de moindre complexité, un système d'adressage plus simple dit par matrice passive. On notera alors de la même façon PMOLED (Passive Matrix OLED) un dispositif utilisant un tel type d'adressage. Dans ce cas, on conserve la notion d'adressage matriciel avec entrée du signal sous forme série (et donc au moins un registre à décalage de la profondeur d'une ligne), mais on se dispense de la matrice active. On ne stocke plus l'information au niveau du pixel. L'information de chaque ligne n'est affichée qu'une fraction du temps. Le pixel reste ensuite éteint pendant tout le temps où l'on adresse (« on balaye ») les autres lignes. La matrice passive fut pendant longtemps la structure de référence largement utilisée notamment pour l'adressage pixels des micro-écrans LCD. Elle fut privilégiée notamment du fait de son moindre coût mais présente l'inconvénient d'être relativement gourmande en énergie électrique. Du plus, en raison du multiplexage, son nombre de lignes est fortement limité et est vite devenu critique pour des applications vidéo. Elle est donc aujourd'hui préférentiellement choisie pour les displays de petite taille de moindre qualité vidéo (cf. Fig. 1.20).

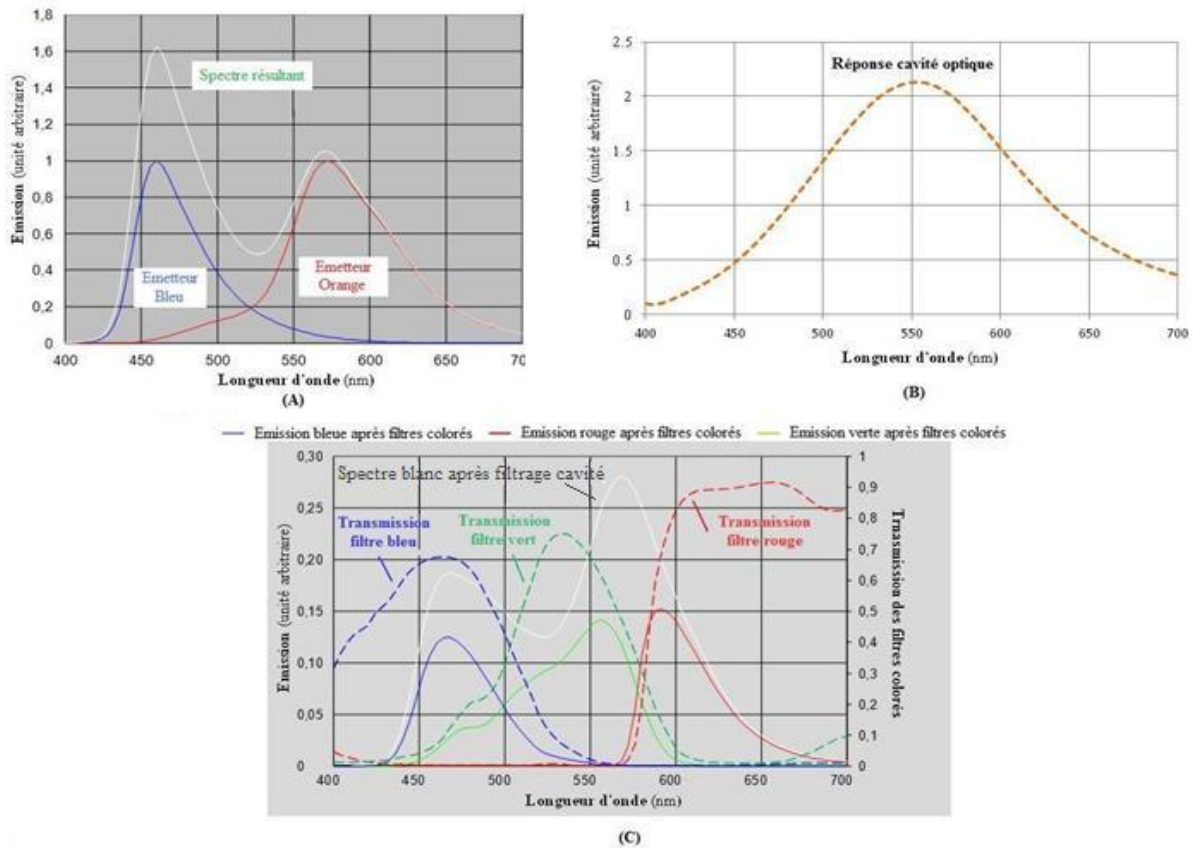




**Fig. 1.20.** (A gauche) Schéma de principe d'un adressage à matrice passive. (A droite) Représentation graphique d'une PMOLED.

#### 4.4. Couleur et filtres colorés

L'émission de couleur d'une OLED et plus particulièrement d'un microdisplay OLED est obtenue suivant 3 principales étapes. D'abord, il y a une émission de chaque émetteur de l'empilement OLED. Le spectre émis sera donc la somme des spectres intrinsèques émis par chacun des émetteurs (Fig. 1.21 (A)). Cette lumière va ensuite sortir de la structure et être filtrée par la cavité que constitue l'empilement OLED présent entre les deux électrodes métalliques. Le spectre émis sera donc le produit du spectre des émetteurs par le spectre de réponse de la cavité (Fig. 1.21 (B)). Finalement, la lumière extraite va passer à travers les filtres colorés afin de générer l'émission de chaque couleur primaire : rouge, verte et bleue. Les spectres de ces primaires seront ainsi déterminés comme le produit du spectre lumineux en sortie de cavité par le spectre de transmission de chaque filtre coloré (Fig. 1.21 (C)).



**Fig. 1.21.** Etapes principales régissant l'obtention de couleur dans un microdisplay OLED à microcavité. (A) Spectres d'émission intrinsèques de chaque émetteur et spectre résultant provenant de la somme des spectres de chacun des émetteurs. (B) Réponse spectrale de la cavité optique constituée de l'OLED comprise entre les électrodes métalliques. (C) Spectre d'émission de la lumière en sortie de cavité (courbe pleine blanche), spectres de transmission de chaque filtre coloré (courbes pointillées colorées) et spectres d'émission de chaque primaire après passage par ces filtres (courbes pleines colorées).

Nous allons maintenant déterminer comment ces différents facteurs conditionnent la colorimétrie des microdisplays OLED. En effet, dans le cas d'obtention des couleurs par une émission blanche à travers des filtres colorés (comme décrit ci-dessus), une bonne colorimétrie est principalement conditionnée par :

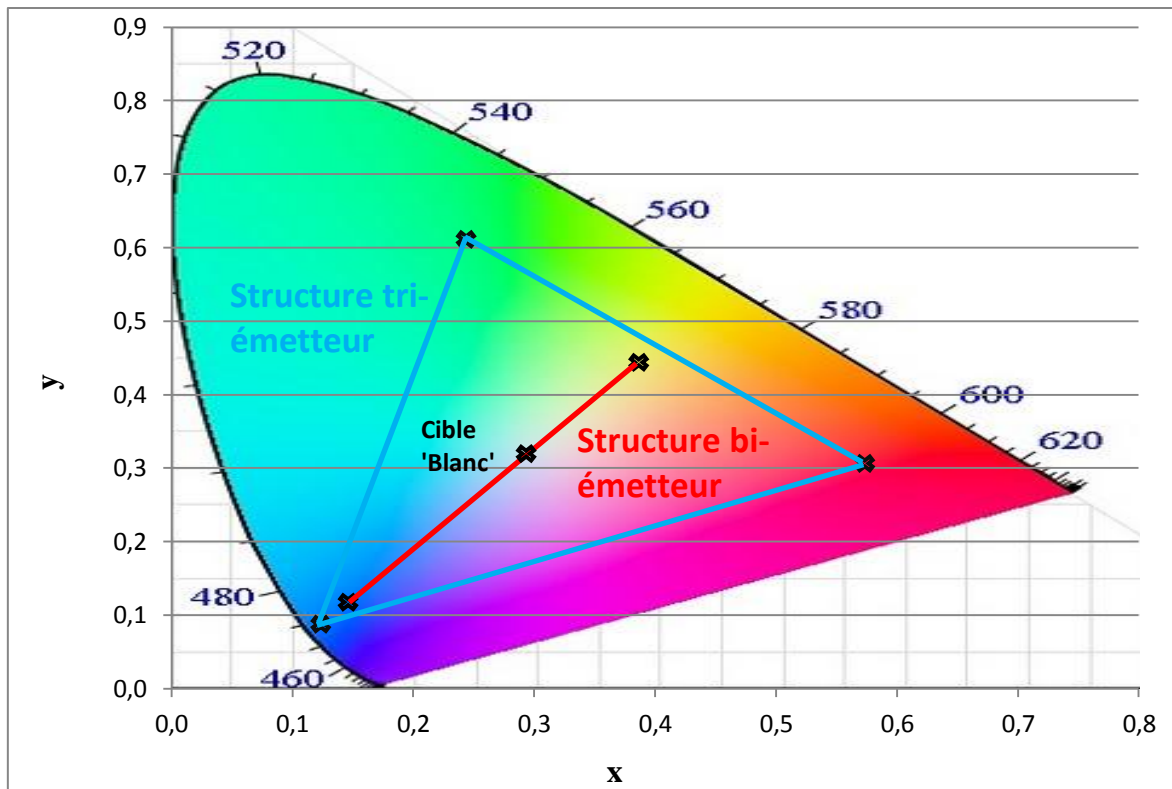
- la largeur spectrale de l'émetteur blanc (à 2 ou 3 émetteurs)
- le 'réglage' de la cavité optique par son épaisseur
- les spectres de transmission des filtres colorés.

Afin de caractériser la colorimétrie des dispositifs, nous utiliserons pour la suite de ce manuscrit l'espace CIE 1931<sup>7</sup> pour représenter tous les points couleur (cf. Fig. 1.22).

Il apparaît nécessaire dans un premier temps, pour obtenir une couleur la plus pure (i.e. la plus saturée), de couvrir la plus grande surface triangulaire possible définie par les trois couleurs primaires de la lumière après son passage par les filtres colorés. Deux cas sont alors envisageables : on pourra soit utiliser une structure bi-émettrice (cas de nos microdisplays OLED), soit une structure tri-émettrice (cf. Fig. 1.22). Cette dernière structure est plus compliquée à réaliser et à optimiser du fait d'un émetteur supplémentaire, donc d'une couche organique supplémentaire et ainsi ajoutant un paramètre à optimiser. Cependant, l'ajout d'un troisième émetteur permet l'obtention de couleurs plus saturées et donc d'un rendu vidéo amélioré. Dans ce cas, on cherchera plutôt à utiliser un émetteur bleu et un émetteur rouge les plus profonds possibles (les plus saturés) et on ajoutera un émetteur vert afin de 'combler' l'espace entre 500 et 600nm. Ce dernier émetteur apportera de plus une forte contribution en luminance au microdisplay OLED (cette étude ne sera pas traitée dans ce manuscrit). Dans le cas de la structure bi-émettrice (cas de nos microdisplays), on cherchera à utiliser un émetteur bleu et un émetteur orange permettant, par cumul des deux, l'obtention d'un blanc le plus proche possible de la cible.

---

<sup>7</sup> **Diagramme CIE** : Le diagramme CIE ou plus précisément le diagramme de chromaticité CIE 1931 est un espace de représentation colorimétrique conforme à l'œil humain développé par la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE).



**Fig. 1.22.** Diagramme CIE représentant schématiquement les deux principales configurations possibles permettant d'obtenir du blanc à l'aide de deux (tracé rouge) et de trois (tracé bleu) émetteurs.

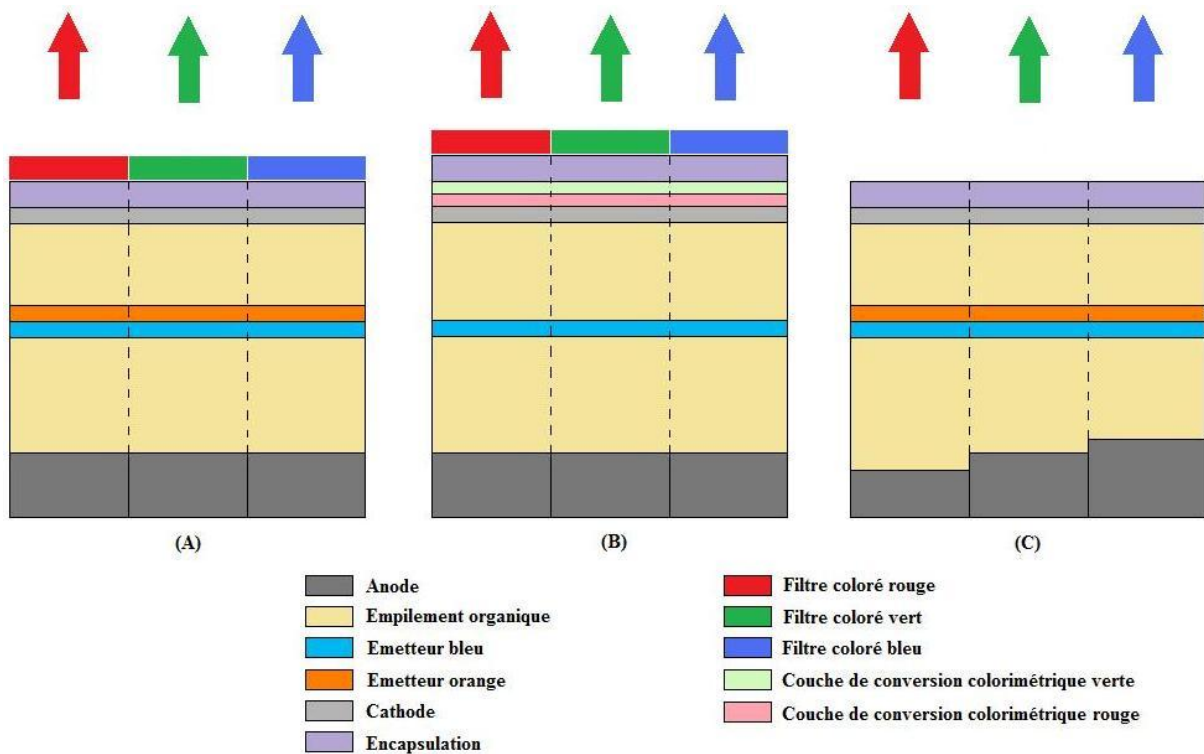
Dans un second temps, pour un nombre d'émetteurs fixé, un second facteur influant sur la colorimétrie du microdisplay est l'épaisseur de la cavité optique. En effet, en fonction de cette épaisseur, le spectre de réponse de la cavité, de forme gaussienne, sera centré sur des longueurs d'onde différentes. Ainsi, en optimisant l'épaisseur de l'empilement organique, on pourra modifier la contribution relative de chaque émetteur et ajuster ainsi la colorimétrie des microdisplays.

Le dernier paramètre, et sûrement le plus critique, est représenté par les filtres colorés. Ces filtres, loin d'être idéaux, ont deux principaux inconvénients d'un point de vue optique : d'abord, ils ne coupent pas suffisamment nettement et en plus leur transmission n'est jamais égale à 1. Cela entraîne respectivement une perte de pureté des couleurs mais également une perte significative de luminance. Ces filtres n'étant pas réalisés en interne, le seul moyen d'optimisation consiste à travailler à leur amélioration en étroite collaboration avec leur fournisseur.

Intéressons-nous maintenant aux détails techniques de réalisation de la pixellisation des microdisplays. En principe, il y a plusieurs moyens de générer de la couleur au niveau de

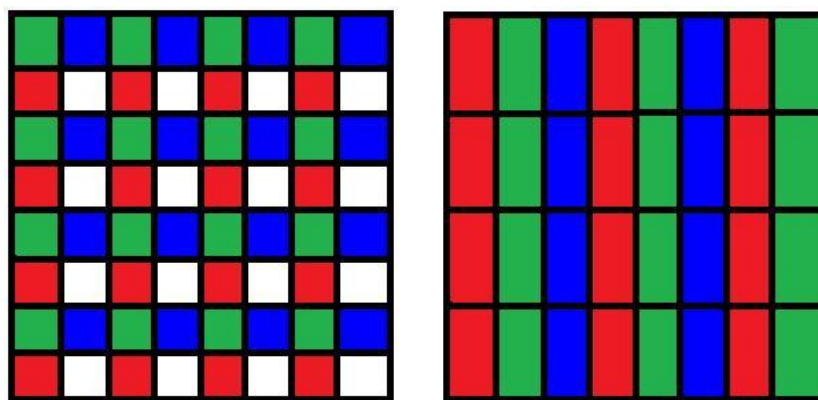
chaque pixel dans de tels microdisplays OLED émissifs mais celui qui est de loin le plus utilisé consiste à segmenter chaque pixel en sous-pixels de même couleur : on appelle ce procédé sous-pixellisation. Parmi les microdisplays présentant ce type de pixellisation, différentes catégories peuvent encore être définies notamment en fonction du moyen utilisé pour générer de la lumière blanche depuis l'intérieur de l'empilement OLED. On distinguera trois moyens principaux :

- l'émission unique de blanc pour chaque pixel permettant de déposer les matériaux organiques sans matricage (seuls les filtres colorés seront alors matricés) (cas de nos microdisplays) (cf. Fig. 1.23 (A))
- l'ajout de couches de conversion colorimétrique permettant ainsi de n'utiliser qu'un seul émetteur (cf. Fig. 1.23 (B))
- le matricage de l'anode (plus simple que la cathode car réalisé avant dépôt des matériaux organiques) permettant de moduler l'épaisseur de cavité pour chaque pixel (cf. Fig. 1.23 (C)).



**Fig. 1.23.** Représentation des différents moyens de générer l'émission de lumière blanche par une émission RVB à l'échelle des pixels.

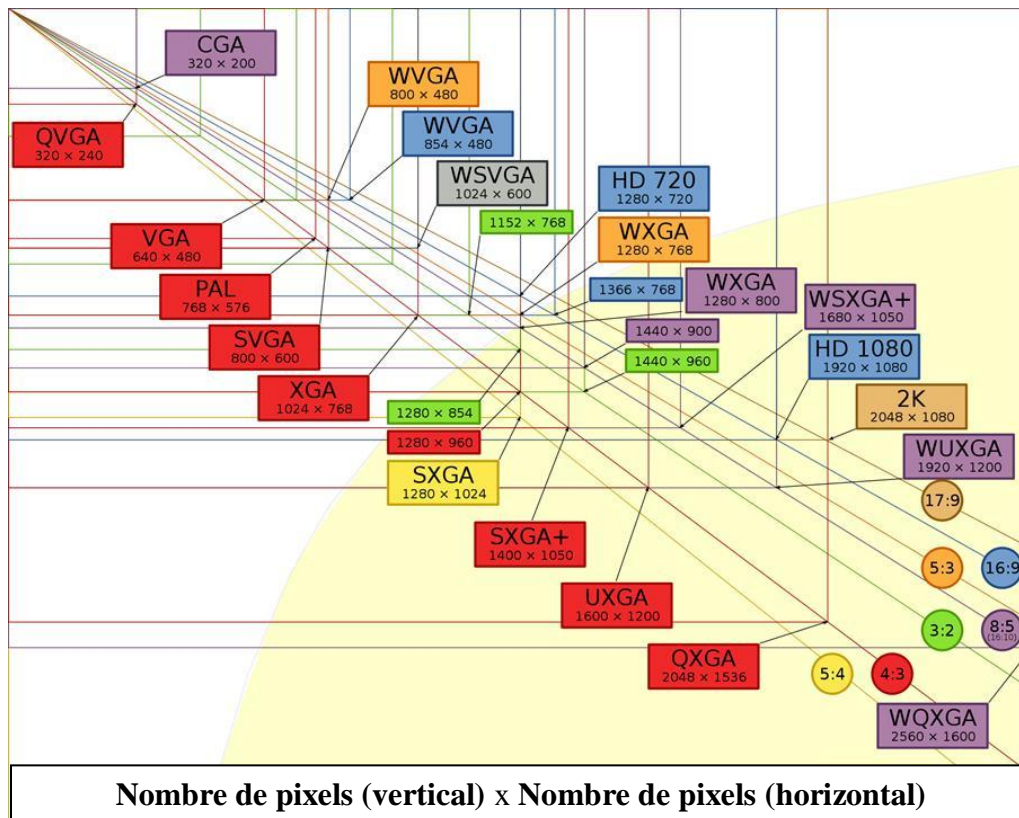
Comme expliqué précédemment, lorsque les filtres colorés sont matricés à l'échelle des sous-pixels, plusieurs configurations d'agencement de ces sous-pixels peuvent alors être envisageables : les deux principales configurations sont les agencements *quads* et *stripes* (cf. Fig. 1.24). L'avantage principal de la configuration *quad* repose sur la possibilité de disposer d'un quatrième sous-pixel (car seulement trois sous-pixels des trois couleurs primaires comme le *stripes* sont théoriquement suffisants) qui servira selon les besoins à augmenter la contribution d'une primaire (en choisissant ainsi le quatrième sous-pixel de cette couleur voulue) ou à augmenter la luminance de la lumière émise (en ajoutant un pixel vert ou en laissant ce filtre vide pour ne laisser passer que le blanc directement émis par les émetteurs).



**Fig. 1.24.** Représentation des deux principaux arrangements de sous-pixels RGB : arrangement quads à gauche et arrangement stripes à droite.

## 4.5. Spécifications électro-optiques

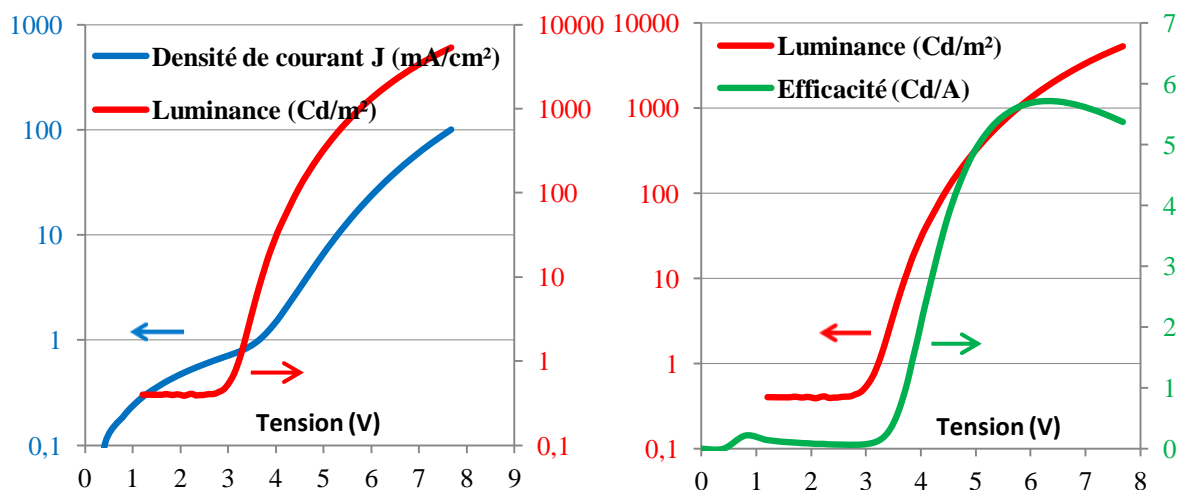
Tout d'abord, il faut savoir qu'il existe plusieurs types de microdisplays OLED, différant par leur taille et leur résolution. La figure 1.25 ci-dessous est un schéma représentant les différents formats de microdisplays existants, en fonction de leur résolution en nombres de pixels. Pour exemple, Microoled commercialise aujourd'hui deux principaux formats de microdisplays OLED : un produit WVGA de 38'' de diagonale en full-color, qui devient équivalent à un WSXGA+ en monochrome, et un produit SXGA de 0.61'', devenant équivalent à un QSXGA en monochrome.



**Fig. 1.25.** Représentation schématisée des différents formats de microdisplays.

La consommation électrique d'un microdisplay sera donc liée à sa résolution. Aujourd'hui, pour concurrencer un microdisplay de type LCD, les microdisplays OLED arrivant sur le marché doivent montrer une consommation généralement inférieure à une centaine de mW.

Les caractéristiques électriques d'une OLED simple sont représentées ci-dessous sur la figure 1.26. Lorsque l'on alimente l'OLED en tension inverse, aucun courant, ou alors très faible, ne circule dans la diode. Arrivé à une certaine tension, directe, de l'ordre de quelques volts, que l'on appelle la tension de seuil, le courant commence à passer et la luminance augmente brutalement. En général, de bons niveaux de luminance s'obtiennent à des tensions de seulement quelques volts supérieures à cette tension de seuil. Ces faibles valeurs de tension de fonctionnement ainsi que la pente élevée de la courbe de luminance sont d'ailleurs autant de caractéristiques nécessaires et spécifiques à l'obtention d'un microdisplay performant sur C-MOS.



**Fig. 1.26.** Caractéristiques électro-optiques J-V-L (à gauche) et L-Eff-V (à droite) d'une OLED typique.

Une caractéristique également importante d'un microdisplay OLED est son efficacité lumineuse (cf. paragraphe 3.1). En effet, cette efficacité dite également de courant et exprimée en Cd/A, reste la plus utilisée pour la caractérisation de microdisplays OLED car elle traduit la conversion des charges en photons et est ainsi très proche de l'efficacité quantique. Pour un microdisplay blanc typique, elle vaut généralement une dizaine de Cd/A (Fig. 1.26 à droite). En plus de cette efficacité en courant, et spécifiquement pour les microdisplays, la consommation et donc l'efficacité en puissance sont des paramètres très importants également, surtout d'un point de vue du client. Il existe une relation liant ces deux types d'efficacité qui est donnée par la formule suivante :

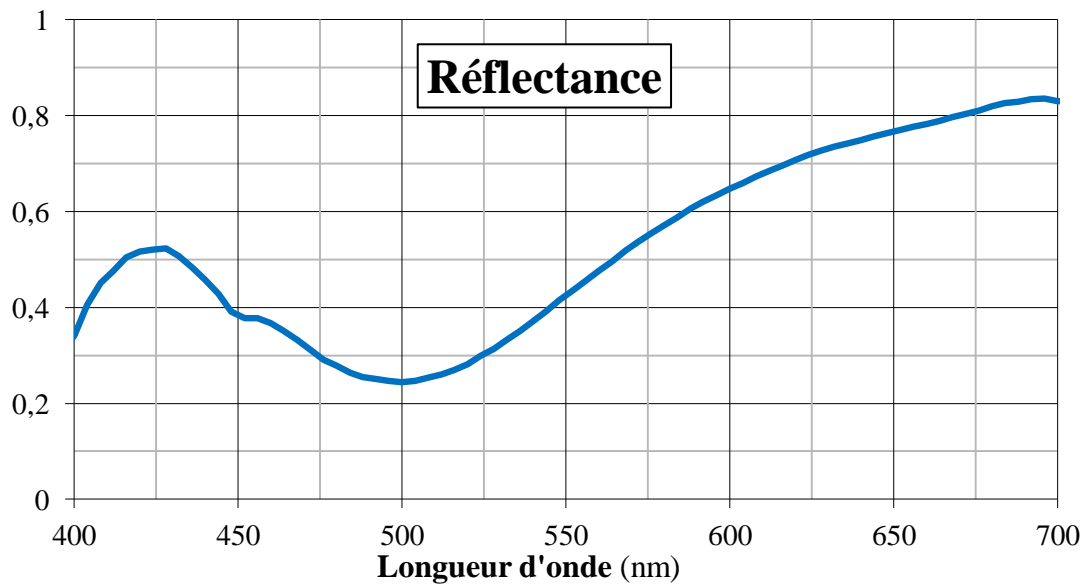
$$\text{Eff (lum/W)} = \left(\frac{\pi}{V}\right) \times \text{Eff (Cd/A)} = \left(\frac{\pi}{V}\right) \times \left(\frac{L}{I/S}\right). \quad (1.26)$$

où V est la tension appliquée au microdisplay, I le courant le traversant et L la luminance. S représente la surface émissive du microdisplay.

Une autre caractéristique primordiale pour la qualification des performances d'un microdisplay est la courbe de réflectivité. Cette courbe, dont un exemple est représenté sur la figure 1.27, est un très bon indicateur de la réponse de cavité du display. Elle permet notamment de vérifier l'épaisseur de l'empilement organique 'optique' déposé (voir explication sur l'effet de cavité au paragraphe 3.2 de ce chapitre). En effet, le minimum de cette courbe de réflectivité correspond simplement à la longueur d'onde de la lumière préférentiellement extraite vers l'extérieur. Elle peut donc nous renseigner directement sur la



qualité et la précision du dépôt organique effectué. Il suffit en effet de comparer les épaisseurs déposées (mesurées in-situ pendant le processus de dépôt) avec la valeur extraite de la courbe de réflectivité. Notons cependant que la compréhension et l'utilisation fine d'un tel paramètre, i.e. la position exacte en longueur d'onde du pic de réflectivité, est fréquemment accompagné d'une simulation optique.



**Fig. 1.27.** Courbe de réflectance de la cavité optique OLED<sup>8</sup>.

En outre, il est fréquent d'utiliser un certain nombre d'autres paramètres clés, souvent directement déductibles de ces courbes caractéristiques, permettant de qualifier rapidement un microdisplay OLED et de définir ainsi ce que l'on appelle des spécifications. Ces spécifications définies par l'entreprise qui fabrique les microdisplays servent principalement à cibler le plus vite possible les micro-écrans défectueux et surtout à assurer aux futurs clients des caractéristiques techniques très précises. Cette liste est non exhaustive :

- La tension à une certaine densité de courant prédéfinie

---

**8 Mesure de réflectance** : on illumine l'empilement OLED à l'aide d'un rayon lumineux focalisé provenant d'une lampe de type halogène à large bande spectrale. On enregistre ensuite le spectre de la lumière réfléchié spéculairement. On remplace alors l'échantillon par un miroir de référence et on enregistre le même spectre. La réflectance est obtenue en réalisant le rapport entre le spectre provenant de l'échantillon et celui du miroir, rapport que l'on multiplie finalement par la réflectance du miroir de référence (donnée fabricant).

- La tension de seuil de la diode
- La tension à une certaine luminance prédéfinie
- L'efficacité du dispositif à une certaine luminance prédéfinie
- Les coordonnées du blanc et des primaires (ainsi que leur variation en fonction de l'angle d'observation de l'écran – on parle de *colorshift* en anglais)

## 5. Conclusion chapitre 1

Nous avons dans ce chapitre passé en revue les différents mécanismes de fonctionnement 'normal' d'un microdisplay en partant de la compréhension de base de fonctionnement des LED organiques. L'enjeu maintenant et qui sera développé dans un second chapitre est de recenser et de comprendre les différentes sources de fonctionnement 'anormal', i.e. les différents modes de défaillance, d'un microdisplay OLED.

## 6. Références chapitre 1

- [1]. M. POPE AND C. E. SWENBERG, ELECTRONIC PROCESSES IN ORGANIC CRYSTALS AND POLYMERS, 2ND ED., OXFORD UNIVERSITY PRESS, NEW YORK (1999)
- [2]. E. A. SILINSH, ORGANIC MOLECULAR CRYSTALS, THEIR ELECTRONIC STATES, SOLID-STATE SCIENCE 16, SPRINGER, HEIDELBERG (1980)
- [3]. V. I. ARKHIPOV, P. HEREMANS, E. V. EMELIANOVA, G. J. ADRIAENSSENS, AND H. BÄSSLER, APPL. PHYS. LETT. 82, 3245 (2003)
- [4]. H. BÄSSLER, PHYS. STATUS SOLIDI B 175, 15 (1993)
- [5]. G. G. MALLIARAS AND J. C. SCOTT, J. APPL. PHYS. 83, 5399 (1998)
- [6]. S. A. CARTER, M. ANGELOPOULOS, S. KARG, P. J. BROCK, AND J. C. SCOTT, APPL. PHYS. LETT. 70, 2067 (1997)
- [7]. W. R. SALANECK, K. SEKI, A. KAHN, AND J. J. PIREAUX (EDS.), CONJUGATED POLYMER AND MOLECULAR INTERFACES, MARCEL DEKKER, NEW YORK (2001)
- [8]. H. ISHII, K. SUGIYAMA, E. ITO ET AL, ENERGY LEVEL ALIGNMENT AND INTERFACIAL ELECTRONIC STRUCTURES AT ORGANIC-METAL AND ORGANIC-ORGANIC INTERFACES, ADV. MATER., 11, 8, 605–625 (1999)
- [9]. H. JEONG ET AL, THIN SOLID FILMS, 363, 279-281(2000)
- [10]. H. ISHII, N. HAYASHI AND E. ITO, KELVIN PROBE STUDY OF BAND BENDING AT ORGANIC SEMICONDUCTOR/METAL INTERFACES: EXAMINATION OF FERMI LEVEL ALIGNMENT, PHYS. STAT. SOL. (A), 201, 6, 1075-1094 (2004)

- [11]. O. W. RICHARDSON, PHILOS. MAG., 28, 633 (1914)
- [12]. S. DUSHMAN, ELECTRON EMISSION FROM METALS AS A FUNCTION OF TEMPERATURE, PHYS. REV., 21, 623-636 (1923)
- [13]. H. BETHE, MIT RADIAT. LAB. REP., 43, 12 (1942)
- [14]. P. S. DAVIDS, I. H. CAMPBELL AND D. L. SMITH, DEVICE MODEL FOR SINGLE CARRIER ORGANIC DIODES, J. APPL. PHYS., 82, 12, 6319-6325 (1997)
- [15]. M. PFEIFFER, CONTROLLED DOPING OF ORGANIC VACUUM DEPOSITED DYE LAYERS, BASICS AND APPLICATIONS, PHD THESIS, TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN (1999)
- [16]. J. BLOCHWITZ, T. FRITZ, M. PFEIFFER ET AL, INTERFACE ELECTRONIC STRUCTURE OF ORGANIC SEMICONDUCTORS WITH CONTROLLED DOPING LEVELS, ORG. ELEC., 2, 97-107 (2001)
- [17]. J. KIDO AND T. MATSUMOTO, BRIGHT ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES HAVING A METAL-DOPED ELECTRON-INJECTION LAYER, APPL. PHYS. LETT., 73, 2866 (1998)
- [18]. M. PFEIFFER, K. LEO ET AL, DOPED ORGANIC SEMICONDUCTORS : PHYSICS AND APPLICATION IN LIGHT EMITTED DIODES, ORG. ELEC., 4, 99-103 (2003)
- [19]. M. A. LAMPERT AND P. MARK, CURRENT INJECTION IN SOLIDS. NEW YORK: ACADEMIC PRESS (1970)
- [20]. P. N. MURGATROYD, THEORY OF SPACE-CHARGE-LIMITED CURRENT ENHANCED BY FRENKEL EFFECT, J. PHYS. D: APPL. PHYS., 3, 151-156 (1970)
- [21]. K. C. KAO AND W. HWANG, ELECTRICAL TRANSPORT IN SOLIDS, PERGAMON PRESS, OXFORD (1981)
- [22]. H. BÄSSLER, CHARGE TRANSPORT IN DISORDERED ORGANIC PHOTOCONDUCTORS: A MONTE-CARLO SIMULATION STUDY, PHYS. STAT. SOL. (B), 175, 15 (1993)
- [23]. S. V. NOVIKOV, D. H. DUNLAP, V. M. KENKRE ET AL, ESSENTIAL ROLE OF CORRELATIONS IN GOVERNING CHARGE TRANSPORT IN DISORDERED ORGANIC MATERIALS, PHYS. REV. LETT., 81, 20, 4472-4475 (1998)
- [24]. J. X. TANG, K. M. LAU, C.S. LEE ET AL, SUBSTRATE EFFECTS ON THE ELECTRONIC PROPERTIES OF AN ORGANIC/ORGANIC HETEROJUNCTION, APPL. PHYS. LETT., 88, 232103 (2006)
- [25]. W. SHOCKLEY ET W. T. READ, STATISTICS OF THE RECOMBINATIONS OF HOLES AND ELECTRONS, PHYS. REV., 87, 5, 835-842 (1952)
- [26]. Y. WU, Y. C. ZHOU, H. R. WU ET AL, APPL. PHYS. LETT. 87, 044104 (2005)
- [27]. H. J. PENG, Y. L. HO, X. J. XU AND H. S. KWOK, J. APPL. PHYS. 96, 1649 (2004)
- [28]. C. F. MADIGAN, M. H. LU AND J. C. STURM, APPL. PHYS. LETT. 76, 1650 (2000)
- [29]. S. MÖLLER AND S. R. FORREST, J. APPL. PHYS. 91, 3324 (2002)
- [30]. A. YARIV, QUANTUM ELECTRONICS, 2ND ED., WILEY, NEW YORK (1975)
- [31]. A. CHIN AND T. Y. CHANG, J. LIGHTWAVE TECHNOL. 9, 321 (1991)

- [32]. E. F. SCHUBERT, N. E. J. HUNT, M. MICOVIC, R. J. MALIK, D. L. SIVCO, A. Y. CHO, AND G. J. ZYDZIK, SCIENCE 265, 943 (1994)
- [33]. H. RIEL, S. KARG, T. BEIERLEIN, W. RIESS, AND K. NEYTS, J. APPL. PHYS. 94, 5290 (2003)
- [34]. MATSUSHIMA, JIN, AND MURATA, J. APPL. PHYS. 104, 054501 (2008)
- [35]. T. YAMASAKI, K. SUMIOKA, T. TSUTSUI, APPL. PHYS. LETT., 76, 1243 (2000)
- [36]. C. F. MADIGAN, M. H. LU AND J. C. STURM, APPL. PHYS. LETT., 76, 1650 (2000)

# CHAPITRE 2

---

## **M***écanismes de Dégradation et Durée de Vie des Microdisplays*

### **1. Mécanismes de dégradation dans un microdisplay OLED**

Nous avons vu au chapitre précédent, partant de la compréhension des mécanismes physiques de base d'une OLED standard puis d'une OLED à émission vers le haut et à haute efficacité, quels étaient les mécanismes régissant le fonctionnement d'un microdisplay OLED. Nous avons également détaillé les différentes spécificités d'un tel microdisplay ainsi que les moyens mis en œuvre pour en évaluer les performances. Ce deuxième chapitre sera quant à lui consacré aux différentes causes de dégradation que peut subir un microdisplay OLED dans des conditions de fonctionnement normales limitant ainsi sa bonne, longue mais néanmoins théorique utilisation. Une revue des différents phénomènes de dégradation, extrinsèques puis intrinsèques, sera alors faite puis une partie sera spécifiquement dédiée à la durée de vie des

microdisplays. On s'intéressera notamment à son suivi et sa caractérisation, on détaillera également quelques moyens utilisés dans l'industrie pour l'améliorer (méthode du 'burn-in') et enfin on s'intéressera à une conséquence particulière d'une mauvaise durée de vie, le marquage des microdisplays encore appelé « *sticking image* ».

## 1.1. Phénomènes de dégradation extrinsèques

### 1.1.1. Problème des points noirs

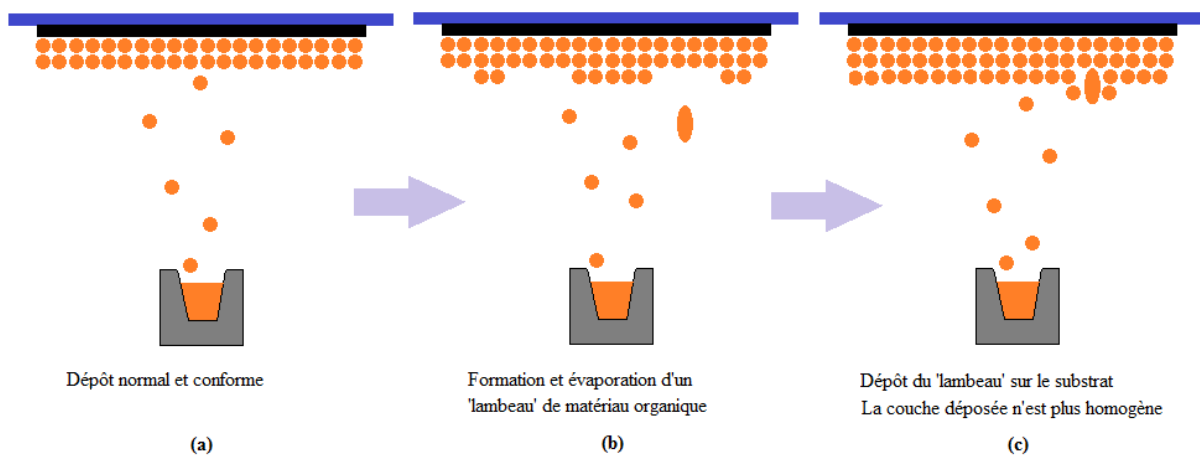
Les points noirs sont un des problèmes inhérents à la technologie OLED. En effet, les matériaux organiques mêmes ainsi que la technique d'évaporation thermique utilisée pour les sublimer sont autant de facteurs propices à l'apparition de points noirs. Leurs causes peuvent s'avérer cependant très variables et leurs formes finales très différentes. Ceci représente d'ailleurs une des problématiques majeures des OLED depuis plusieurs années déjà [1]. Si l'on prend le cas d'un microdisplay, il est évident que le moindre point noir sera d'autant plus inacceptable et représentera un défaut critique pour sa commercialisation. Ainsi on comprend que ces points noirs, souvent appelés *dark spots* ou *black spots* (que l'on abrégera par BS pour la suite de ce manuscrit), peuvent se révéler une cause importante de dégradation extrinsèque des microdisplays pouvant faire chuter sévèrement les rendements finaux.

Une classification des causes de l'apparition de BS est un moyen efficace de réduire la probabilité d'apparition de ces derniers. Le moment de leur apparition ainsi que leur évolution temporelle sont également des facteurs très importants. En effet, suivant le moment d'apparition d'un BS pendant ou après le process mais aussi suivant son évolution au cours du temps pendant le fonctionnement du microdisplay, des origines différentes pourront être présumées et ainsi des actions pourront être mises en place.

Etudions d'abord le cas où les BS apparaissent pendant le dépôt des matériaux, alors sous atmosphère contrôlée. A ce stade, les couches organiques ne sont pas encore réellement protégées. Les BS sont ainsi généralement causés soit par une contamination particulière interne à la chambre de dépôt soit par une mauvaise sublimation des matériaux pendant leur chauffage et leur évaporation. Ce dernier phénomène appelé *spitting* (pour « postillons » en anglais) est en effet très courant lors de l'évaporation (ou de la sublimation) des matériaux déposés par cette technique. Au lieu d'une évaporation régulière, il arrive qu'un 'lambeau' de

matériau organique se détache du creuset d'un seul coup, allant se déposer sur le substrat et créant une protubérance au-dessus de la couche (Fig. 2.1). Suivant la taille des particules engendrées par ce spitting, les irrégularités de la couche ainsi formée seront ensuite plus difficile à encapsuler et pourront constituer un point d'entrée privilégié pour l'humidité et l'air.

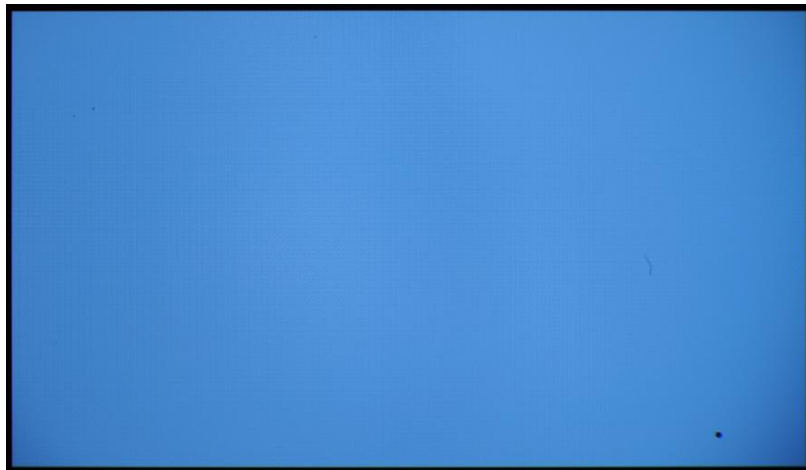
Tout le travail des ingénieurs ainsi que des techniciens en charge des réalisations de ces dépôts en salle blanche vise donc à réduire les causes possibles de ces contaminations particulières internes aux chambres de dépôt et à cibler les étapes critiques de dépôt en termes de spitting. Les efforts sont notamment portés sur la qualité du vide des chambres afin de réduire la présence d'éventuelles particules mais surtout ils s'attachent à optimiser la géométrie des différents éléments qui jouent un rôle dans l'évaporation des poudres organiques ou métalliques (forme et taille des creusets, distance creuset-wafer, température de chauffage des creusets, etc...). En effet, la qualité des matériaux mais surtout leurs conditions d'évaporation et donc les capacités du bâti de dépôt thermique sous vide (que l'on appellera simplement *cluster* pour la suite) sont autant de paramètres influant dans l'apparition de ce phénomène de spitting qui s'avère être une des sources principales d'apparition de BS pendant la phase du process.



**Fig. 2.1.** Illustration du phénomène de 'spitting'. Au lieu de s'évaporer correctement pour former un dépôt conforme et homogène (a), il peut arriver qu'un 'lambeau' de matériau organique se détache d'un coup (b) et se dépose sur la surface du substrat (c), rendant la couche ainsi déposée non conforme et plus fragile.

Cependant, les BS peuvent également apparaître après la phase d'encapsulation du microdisplay. Dans ce cas précis, l'encapsulation même peut être remise en cause. Cette

défaillance est d'ailleurs d'autant plus critique qu'elle favorise non seulement l'apparition de BS mais également leur croissance. L'intrusion d'air ambiant contenant de l'eau et de l'oxygène est effectivement très critique pour le bon fonctionnement d'un microdisplay OLED. Ainsi, on comprendra le caractère essentiel d'une encapsulation très performante (sinon parfaite) et les efforts faits par les chercheurs depuis plusieurs années maintenant pour améliorer précisément cet aspect. La figure 2.2 est une photographie de la surface émissive d'un micro-écran présentant un point noir.



**Fig. 2.2.** Photo de la surface émissive d'un microdisplay OLED présentant dans le coin inférieur droit un exemple typique de point noir (BS) apparu pendant le process.

### 1.1.2. Encapsulation

L'encapsulation est une étape majeure dans la fabrication d'un microdisplay OLED. Elle sert à protéger les couches organiques de toute intrusion d'air ambiant. Sans elle, les couches organiques s'oxyderaient rapidement à l'air. Longtemps cette encapsulation fut le point bloquant à la commercialisation des microdisplays OLED : il fallait une couche protectrice infaillible, de faible épaisseur et également parfaitement conforme. Une des technologies pionnières en matière d'encapsulation est la technologie VITEX [2] qui consiste en un empilement successif de couches organiques et inorganiques. Cependant le coût engendré pour la réalisation de tels dépôts couplé à une qualité barrière à peine moyenne (WVTR<sup>9</sup>

---

<sup>9</sup> **WVTR** (pour *Water Vapor Transmission Rate*). Il s'agit d'un coefficient indicateur du passage d'eau à l'état de vapeur à travers une substance à caractériser. Il s'exprime en  $\text{g.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$ .



d'environ  $10^{-6}$  g/m<sup>2</sup>/jour) a poussé les chercheurs à travailler sur des solutions alternatives. Aujourd'hui les empilements successifs de couches d'ALD (pour *Atomic Layer Deposition* en anglais) et de MLD (pour *Molecular Layer Deposition* en anglais) représentent les techniques d'encapsulation les plus prometteuses. Ces deux techniques de dépôt répondent en effet assez bien aux exigences d'une bonne encapsulation pour les microdisplays OLED et sont donc aujourd'hui largement utilisés dans l'industrie [3].

Le principe de ces techniques consiste à exposer la surface à recouvrir à des précurseurs gazeux afin de former des couches monoatomiques. Ces couches ont le grand avantage d'être très conformes. Un oxyde utilisé très communément dans la réalisation de telles encapsulations est l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En moyenne plusieurs centaines de monocouches atomiques sont nécessaires pour protéger efficacement les matériaux organiques.

Notons cependant deux problèmes majeurs provenant de l'utilisation de l'ALD pour les microdisplays. D'abord la vitesse de la réaction : le process se décompose en cycles de base pendant lesquels seule une fraction de monocouche est déposée. Ainsi plusieurs heures sont nécessaires pour le dépôt de seulement quelques dizaines de nm. Ensuite, la température du process : une température d'une centaine de degrés Celsius est généralement nécessaire pour activer les réactions. Ainsi il faut s'assurer que la température de transition vitreuse<sup>10</sup> de chaque matériau organique utilisé est bien supérieure à la température de fonctionnement de l'ALD, sans quoi les couches organiques pourraient cristalliser et endommager de manière irréversible le fonctionnement du microdisplay final

## 1.2. Phénomènes de dégradation intrinsèques

Intéressons-nous désormais aux phénomènes de dégradation dits intrinsèques. En effet, il s'agira ici de définir les différents mécanismes de dégradation affectant le bon

---

<sup>10</sup> **Température de transition vitreuse** (ou température de vitrification) : il s'agit de la température, propre à chaque matériau amorphe et donc par acception à chaque matériau organique, à laquelle celui-ci passe d'ailleurs de manière réversible d'un état caoutchouteux à un état vitreux, solide. On la note souvent TV ou TG en anglais.

fonctionnement des microdisplays OLED et qui ne dépendent que des matériaux même et de leur agencement (i.e. la structure de l'OLED).

### 1.2.1. Stabilité thermique

On a cru pendant longtemps que la stabilité opérationnelle des microdisplays OLED, et même des OLED en général, était directement reliée à la stabilité thermique des matériaux organiques les constituant. Ainsi la recherche et la fabrication de matériaux à haute  $T_G$  occupèrent beaucoup les chercheurs et notamment les chimistes pendant plusieurs années. La criticité des matériaux transporteurs de trous (HTM) était l'argument principal avancé pour expliquer les faibles durées de vie des SM-OLED en particulier. Cependant, en testant plus d'une dizaine de HTM aux  $T_G$  différentes, Adachi et al montrèrent à la fin des années 90 [4], qu'aucune corrélation n'existait entre ces températures de vitrification et la stabilité opérationnelle (i.e. la durée de vie) des dispositifs. Cependant, il est évident que pour un dispositif fonctionnant à haute température, les matériaux organiques devront également posséder de hautes  $T_G$  alors que pour un microdisplay fonctionnant correctement à température ambiante, de hautes  $T_G$  seraient inutiles.

### 1.2.2. Formation de pièges et quenching

Comme nous l'avons vu précédemment dans le chapitre 1, les porteurs de charges dans les matériaux organiques se déplacent par sauts entre les états délocalisés étendus du matériau amorphe. Cependant lors du fonctionnement du dispositif, ces états peuvent facilement se transformer en pièges, en raison de la température ou à cause d'une mauvaise balance de charges. Ces pièges dits massiques (ou *bulk* en anglais) sont généralement retenus comme explication de base de la dégradation intrinsèque des dispositifs OLED car ils expliquent de manière cohérente et simple la perte de luminance ainsi que l'augmentation de tension observés durant le fonctionnement [5].

En fait, si pour un état donné, le temps de libération du porteur est supérieur au temps de recombinaison, alors on parlera de pièges. A l'inverse si le temps de recombinaison est supérieur on parlera de centre de recombinaison. Ainsi, on comprendra que plus une charge reste bloquée dans un piège profond, plus elle a de chance de se désexciter de manière non radiative et ainsi de diminuer l'efficacité lumineuse du microdisplay : on les appelle alors 'luminance quenchers'. De plus, ces pièges massiques vont entraîner une diminution de la

mobilité effective des porteurs dans le matériau organique (i.e. une augmentation de la résistivité de la couche) car les charges alors piégées ne participent plus à la mobilité totale : écrantant alors le champ électrique appliqué, la tension de fonctionnement augmente.

### 1.2.3. Dégradation des interfaces

Les OLED et principalement les SMOLED ont en général un nombre d'interfaces relativement élevé, ceci dû principalement à leur architecture. Les interfaces avec les électrodes seront développées dans le chapitre suivant. Nous ne nous intéresserons ici qu'aux interfaces O-O et nous allons tenter de définir l'état de l'art des connaissances en matière de dégradation opérant à ces interfaces.

La multitude des interfaces O-O présentes dans les OLED rend la compréhension de leur dégradation d'autant plus complexe. Pour les OLED fluorescentes, il fut d'abord supposé que l'interface HTL/EML était l'une des plus critiques. La différence entre les niveaux HOMO de ces deux matériaux pouvant atteindre les 0,5 eV, l'accumulation de charges à cette interface est donc très probable. Puis Hamada et al démontrèrent en 1996 que l'interface critique de tels dispositifs était l'interface HTL/ETL, l'endroit où les porteurs de charge de signe opposé se rencontraient [6]. Van Der Gon et al [7] puis Popovic et al [8] travaillèrent alors activement à la réalisation d'OLED blanches avec une couche d'émission mixte (i.e. co-dopée). Ils obtinrent ainsi des dispositifs dont la durée de vie était 10 fois supérieure à celle des OLED blanches à hétérostructure (i.e. deux couches d'émission). Cependant, Eastman Kodak démontra que les bons résultats obtenus avec ces OLED mixtes n'étaient pas universels. En effet, utilisant une structure bicouche de type NPB/Alq (composée de deux matériaux déjà largement étudiés dans la littérature), il montra que les durées de vie d'une OLED mixte et celle d'une OLED standard (i.e. deux émetteurs chacun dopé nominativement) étaient très similaires, réfutant ainsi l'intérêt des structures mixtes [5].

### 1.2.4. Instabilité des électrodes

Les électrodes et particulièrement les interfaces entre ces électrodes et les couches organiques représentent des points très sensibles de l'OLED. La dégradation de ces contacts

peut altérer irréversiblement le comportement d'un dispositif OLED et c'est pourquoi ces interfaces M-O sont particulièrement étudiées (cf. partie 2.2.1 du chapitre I).

Dès les années 90, plusieurs chercheurs suspectaient l'anode d'ITO de jouer un rôle prépondérant dans la dégradation des OLED à émission vers le bas. Lee et al furent les premiers à démontrer par la technique de SIMS<sup>11</sup> que l'indium diffusait effectivement de manière non négligeable à l'intérieur des couches organiques [9]. L'influence de cette diffusion sur les propriétés des OLED fut également démontrée, cependant elle ne se révéla pas être une cause de dégradation majeure. Finalement, il s'avéra que la diffusion de l'oxygène présente dans cette couche d'ITO était bien plus néfaste pour les matériaux organiques. Ainsi, l'insertion d'un polymère conducteur comme le PEDOT-PSS entre cette anode et les organiques apparut très vite comme la solution adéquate permettant d'augmenter significativement l'efficacité et donc la durée de vie des dispositifs OLED [10]. En effet, le PEDOT-PSS possédant un travail de sortie relativement élevé ( $\approx 5$  eV) il facilite grandement l'injection des trous. Mais cette couche intermédiaire permet surtout de s'affranchir des conditions de stabilité de l'ITO qui n'est alors plus directement en contact avec les organiques.

Les SMOLED vont également bénéficier de ce type d'amélioration un peu plus tard. A la place du PEDOT-PSS, des couches organiques comme par exemple le Spiro-TTB dopé au F<sub>4</sub>-TCNQ ont permis d'augmenter grandement l'injection de trous et donc l'efficacité lumineuse des dispositifs (cf. la théorie des matériaux organiques dopés et des structures p-i-n au chapitre I).

---

<sup>11</sup> **SIMS** (Secondary Ion Mass Spectrometry) est une technique d'analyse surfacique consistant à bombarder la surface de l'échantillon à analyser avec un faisceau d'ions. La matière pulvérisée de l'échantillon est alors ionisée et ces ions secondaires sont ensuite dirigés vers un spectromètre de masse pour y être analysés.

## 2. Durée de vie et dérive en tension

### 2.1. Définitions et formalisme

La durée de vie d'un dispositif OLED, lorsque piloté à courant constant, correspond au nombre d'heures après lequel celui-ci atteint un certain pourcentage de ses performances initiales. Généralement, on choisit le temps après lequel le dispositif a atteint la moitié de sa luminance initiale. Cette durée de vie notée  $t_{50}$ ,  $LT_{50}$  (pour Life Time en anglais) ou encore simplement DDV (pour Durée De Vie en français) représente la spécification standard utilisée pour les microdisplays OLED. Cependant cette perte de luminance au cours du temps n'est pas suffisante pour qualifier totalement la dégradation de tels dispositifs : il faudra également spécifier l'augmentation de tension à appliquer au microdisplay afin de conserver un courant constant : ainsi on notera  $dV$  la dérive en tension relative au temps de vieillissement total atteint en fin de DDV. Les interactions existant entre ces deux phénomènes (i.e. décroissance de la luminance et augmentation de la tension) ont été beaucoup étudiées ces dernières années. Malheureusement il semblerait que ces deux mécanismes soient fortement dépendants de la structure OLED considérée. Pouvant aller de la relation déterministe à une indépendance complète, l'expérimentation seule peut apporter une réponse concernant la relation existant entre ces deux processus observés lors du fonctionnement à courant constant d'un tel dispositif au cours du temps [5].

La durée de vie d'un dispositif OLED dépend également fortement de nombreux paramètres. La luminance initiale en premier lieu, mais aussi les conditions extérieures, comme la température ou l'humidité, ou encore le mode d'alimentation du dispositif sont autant de paramètres influant directement sur la durée de vie finale de l'OLED. Ainsi il est primordial d'associer à toute durée de vie exprimée ses conditions de test. En général, la durée de vie est ainsi mesurée à température ambiante et sous alimentation en courant continu.

En moyenne, aujourd'hui, pour des luminances initiales nominales variant entre 100 et 1000 Cd/m<sup>2</sup>, les durées de vie des microdisplays OLED peuvent atteindre quelques dizaines de milliers d'heures en vidéo. Ainsi afin d'accélérer l'acquisition de cette valeur expérimentale plusieurs moyens sont généralement utilisés. L'augmentation de la luminance initiale par exemple permet d'accélérer la dégradation du dispositif en appliquant un courant plus élevé. Le stress électrique accru subi par l'OLED entraîne donc un vieillissement

accéléré et une durée de vie plus courte. La relation liant les deux durées de vie de deux mêmes écrans OLED démarrés à des luminances initiales différentes peut s'obtenir grâce à la formule suivante [11] :

$$L_0^n \times LT_{50} = \text{cste} , \quad (2.1)$$

où  $LT_{50}$  est la durée de vie de l'OLED mesurée pour une luminance initiale de  $L_0$ .  $n$  est appelé coefficient d'accélération et est souvent compris entre 1 et 2 pour une structure donnée. Ainsi la relation précédente peut également s'écrire de manière plus pratique sous la forme :

$$LT_{50}(L_1) = LT_{50}(L_0) \times \left(\frac{L_0}{L_1}\right)^n , \quad (2.2)$$

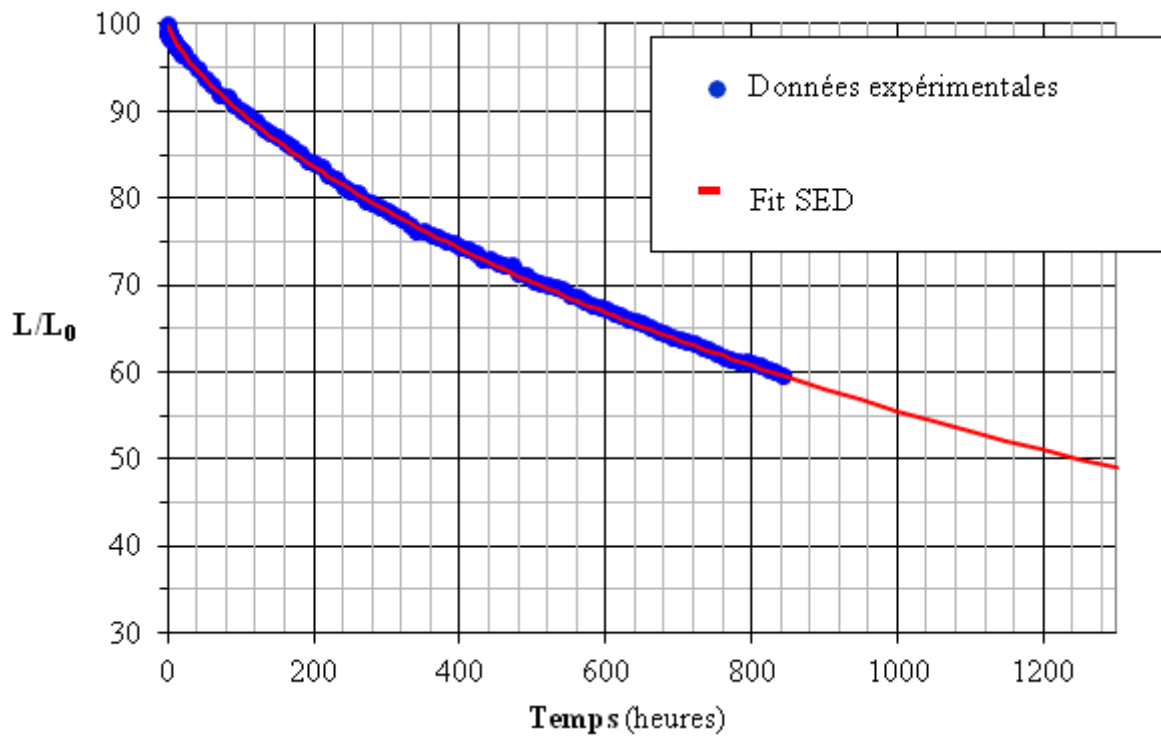
où  $LT_{50}(L_1)$  et  $LT_{50}(L_0)$  représentent respectivement les durées de vie de deux écrans OLED relatives aux luminances initiales  $L_1$  et  $L_0$ . Depuis Fery et al qui démontrèrent un coefficient  $n$  égal à 1,7 pour leurs structures [11], d'autres chercheurs ont cependant observé que la valeur de ce coefficient d'accélération n'était pas constante et qu'elle pouvait changer suivant les plages de luminances initiales considérées. Les valeurs de ce coefficient  $n$  ont été estimées pour les structures des écrans Microoled et seront détaillées plus loin dans ce chapitre, partie 2.5.

La deuxième approche permettant d'accélérer l'évolution de la DDV d'un écran OLED repose sur la modélisation de la décroissance de la luminance. En effet, plusieurs modèles existent mais celui qui est de loin le plus répandu reste le modèle SED (pour Stretch Exponential Decay) qui se traduit par l'expression suivante:

$$L = L_0 \times \exp \left[ -\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta \right] . \quad (2.3)$$

$L$  représente la luminance à l'instant  $t$  et  $L_0$  est la luminance initiale à laquelle l'échantillon a été lancé.  $\tau$  est un paramètre de décroissance et  $\beta$  un facteur de dispersion exprimant la forme de la courbe. La figure 2.3 ci-dessous est un exemple typique de courbe de décroissance de la luminance d'un microdisplay OLED (ronds bleus) accompagnée de son fit SED (ligne rouge). Même si aucune explication physique n'a encore réellement justifié l'utilisation d'un tel

modèle, celui-ci est aujourd'hui admis et utilisé par tous pour modéliser la dégradation en luminance des OLED.

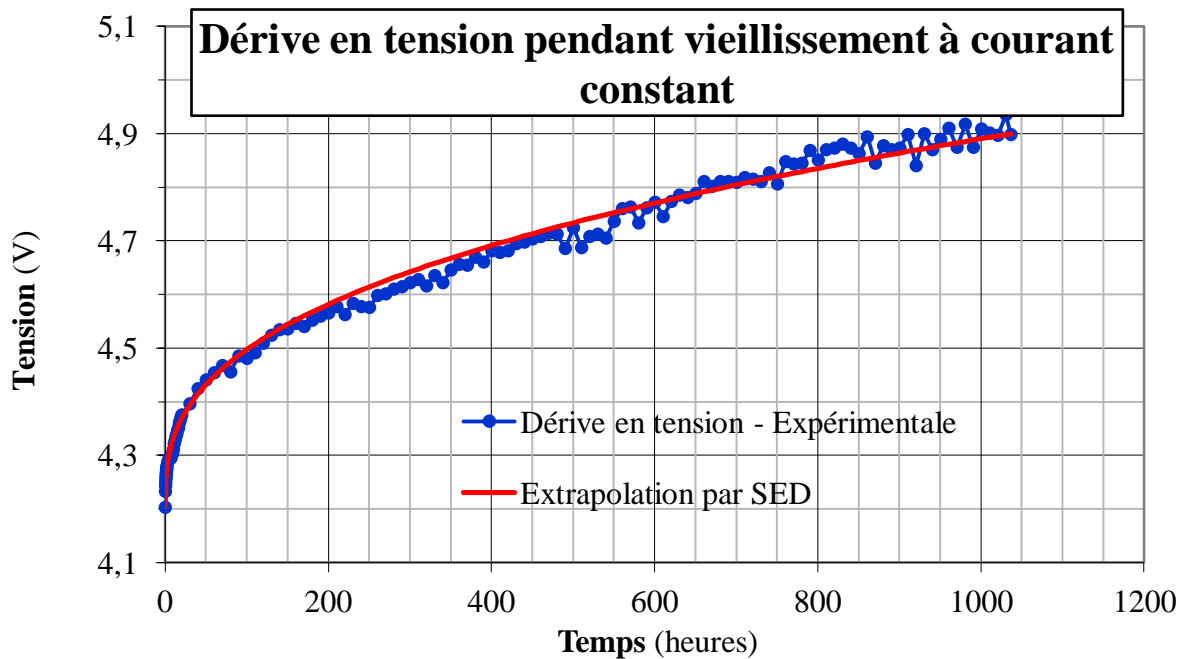


**Fig. 2.3.** Courbe de décroissance  $L(t)$  typique d'un microdisplay OLED (ronds bleus) pour  $L_0=1600\text{Cd/m}^2$  avec le fit SED (ligne rouge) calculé à partir des données expérimentales à 300 heures.

Nous avons également remarqué durant cette étude que lors d'un vieillissement à courant constant, l'évolution de la tension de l'écran suivait une allure très similaire à celle de sa décroissance lumineuse. En effet, la dégradation initiale accentuée se retrouve également dans cette dérive en tension (Fig. 2.4). Ainsi, nous avons remarqué que l'on pouvait extrapoler cette évolution de tension par un même modèle de type SED dont l'expression est de la forme :

$$V = V_0 \times \exp \left[ \left( t / \tau_V \right)^{\beta_V} \right]. \quad (2.4)$$

$V$  représente la luminance à l'instant  $t$  et  $V_0$  est la tension initiale à laquelle l'échantillon a été lancé.  $\tau_V$  et  $\beta_V$  sont des facteurs du même type que  $\tau$  et  $\beta$  défini précédemment pour la décroissance de la luminance.



**Fig. 2.4.** Courbe de dérive en tension typique d'un microdisplay OLED en vieillissement à courant constant (ronds bleus) avec le fit SED (ligne rouge).

Notons ici que la température permet également d'accélérer le vieillissement des OLED. Cependant des températures trop élevées pourraient dégrader le dispositif OLED de manière totalement différente que lorsque celui-ci fonctionne normalement à température ambiante. L'influence en DDV d'un stress thermique n'est pas encore complètement résolue. La seule possibilité est de réaliser des tests de DDV à différentes température et d'en déduire des coefficients propres à une structure OLED donnée.

## 2.2. Etat de l'art

Les durées de vie des écrans OLED restent longtemps faibles comparées à celles de leurs concurrents LCD ou même LED. Cependant depuis plusieurs années, les recherches s'intensifient et les industriels se multipliant, les durées de vie des OLED et plus particulièrement des microdisplays OLED deviennent de plus en plus intéressantes et concurrentielles. Définir un état de l'art des performances actuelles en durée de vie des dispositifs OLED n'est cependant pas chose facile. En effet la multiplicité des structures OLED existantes rend les durées de vie peu comparables entre elles. Entre les OLED à émission vers le haut et les OLED à émission vers le bas ou entre les OLED fluorescentes et les OLED phosphorescentes, ou encore entre les SMOLED et les PLED, sans compter sur les différences existant entre les OLED réalisées en laboratoire et les OLED industrielles (i.e. les



displays vidéo), les durées de vie annoncées peuvent énormément varier et elles se révèlent ainsi fortement dépendantes de la structure des dispositifs, des matériaux utilisés ou encore des conditions de fabrication.

Concernant plus particulièrement les microdisplays OLED, il est assez difficile de disposer de valeurs précises de durée de vie permettant des comparaisons. Notamment à cause d'une technique appelée 'burn-in' (notion qui sera développée dans la partie 2.4 de ce chapitre), largement utilisée dans le milieu du display, qui consiste à faire vieillir les dispositifs en interne avant leur commercialisation afin de supprimer la dégradation accrue observée en tout début de fonctionnement. Les conditions de cette étape du procédé de réalisation des microdisplays sont rarement fournies. Les luminances nominales de fonctionnement des écrans OLED n'étant pas toutes les mêmes (elles diffèrent notamment grandement suivant l'application envisagée), les durées de vie ne sont que guère comparables. Il est important aussi de noter que les microdisplays OLED sont rarement alimentés en courant mais plus souvent en tension. Ainsi, la tension n'étant plus un paramètre laissé fluctuant, l'information complète de dégradation du display devrait, en plus de la DDV, indiquer sa perte en efficacité lumineuse. Cette information n'est malheureusement quasiment jamais donnée non plus.

Notons aussi que souvent les durées de vie sont annoncées pour des structures simples mono-couleurs. En effet, il est plus facile pour un industriel, notamment fournisseur de matériaux organiques, d'annoncer la durée de vie propre à chacun de ses matériaux émetteurs dans une structure adaptée.

Ainsi, si l'on se place dans le cas des microdisplays qui nous intéressent particulièrement ici, les durées de vie pour des écrans fonctionnant entre 100 et 200 Cd/m<sup>2</sup> sont généralement d'environ 3000 à 4000 heures, soit environ 5 mois sans interruption.

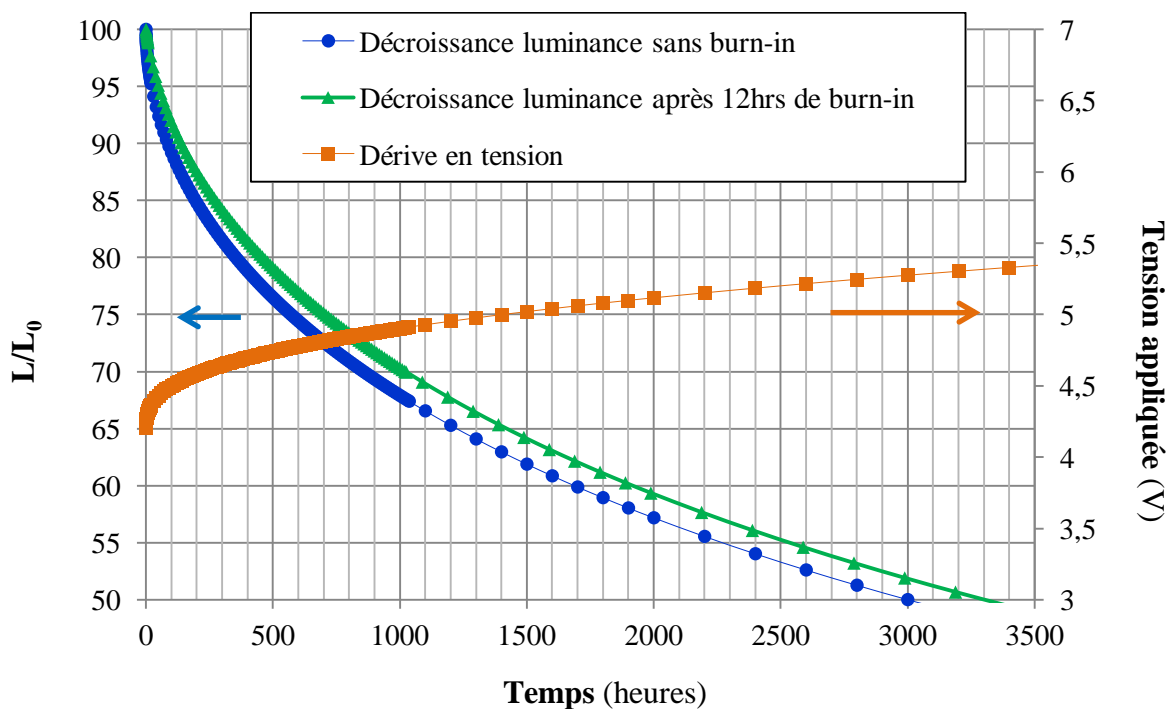
### **2.3. Burn-in**

Le burn-in est une méthode très utilisée dans différents milieux industriels. Il s'agit en fait de faire vieillir les composants (ou les systèmes de manière plus générale) pendant un certain temps avant de les commercialiser. Cela permet notamment d'écarter tous ceux qui pourraient développer des défaillances en début de fonctionnement.

### 2.3.1. Principe et gain du burn-in

Le burn-in a donc un intérêt certain en ce qu'il permet d'augmenter significativement la qualité des produits livrables par un 'écrémage' initial des produits déclarant des défaillances appelées « défauts de jeunesse ». Concernant plus spécifiquement les micro-écrans vidéo de Microoled, cela permet notamment d'écarter les micro-écrans qui pourraient par exemple développer des points noirs en début de fonctionnement.

En revanche dans le cas des microdisplays OLED, le grand intérêt du burn-in est tout autre. Il sert en fait à augmenter la DDV des microdisplays mais également d'en réduire la dérive en tension. C'est un vrai bénéfice pour le client. En effet, le principe de ce burn-in repose sur la simple observation que la dégradation des OLED est largement accentuée en tout début de vieillissement. Ainsi souvent il apparaît suffisant de simplement faire vieillir au préalable le display dans des conditions de fonctionnement standard afin de « couper » cette forte dégradation initiale. La courbe ci-dessous (Fig. 2.5) montre la décroissance en luminance résultant du fonctionnement d'un microdisplay OLED alimenté en courant constant et démarré à 200 Cd/m<sup>2</sup>.



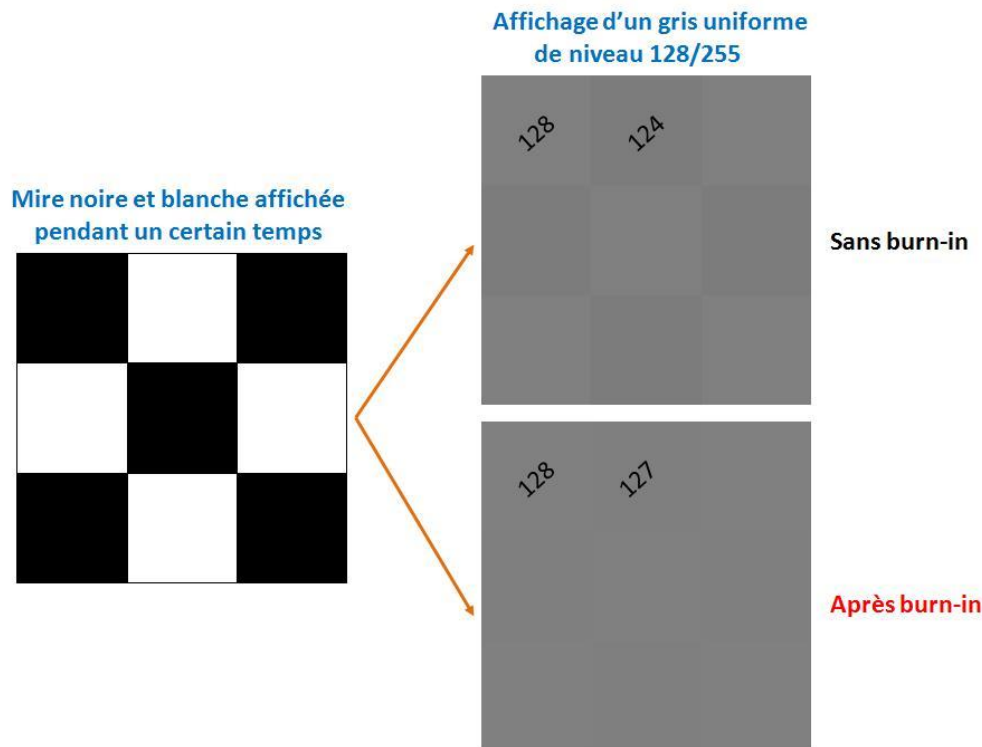
**Fig. 2.5.** Courbe de décroissance en luminance typique d'un écran OLED, sans burn-in (courbe ronds bleus) et avec un burn-in de 12 heures (courbe rouge sans marqueur), et courbe de dérive en tension relative à cette dégradation (courbe carrés orange).

On remarque alors ici qu'un burn-in de seulement 12 heures peut engendrer une augmentation de la durée de vie annoncée de l'écran de plus de 300 heures au final, soit un gain de 10% en DDV. De la même manière, à la vue de la dégradation accrue de la tension dans les premières heures de vieillissement, on comprend que l'on peut aussi surement réduire significativement la dérive en tension. Cependant, il est évident que plus on « burn » un écran OLED, plus on va gagner en DDV finale mais plus on va également augmenter la tension de fonctionnement du display. Ceci est d'ailleurs d'autant plus critique pour les microdisplays alimentés en tension comme ceux de Microoled par exemple. En effet, le circuit électronique basses tensions à matrice active qui pilote les pixels OLED ne peut souffrir de trop grandes variations dans ses tensions d'alimentation. Ainsi une étude préalable pour évaluer le temps de burn-in optimal est généralement nécessaire (cette partie sera développée plus loin au paragraphe 2.4.2).

Un autre avantage de ce burn-in réside dans la diminution d'un problème très connu dans le milieu des displays vidéo émissifs : le phénomène de 'sticking image'.

### 2.3.2. Sticking image

Le phénomène de « sticking image » est un problème très sérieux dans la commercialisation à grande échelle des microdisplays OLED. Cela provient au premier ordre simplement de la dégradation accrue de l'écran dans ses premières heures de fonctionnement. En effet, lorsqu'une image (ou icône) est conservée fixe sur un écran pendant un certain temps, il peut en résulter une dégradation accélérée de certains pixels sollicités à cet endroit et un marquage peut alors apparaître. Pour quantifier ce phénomène, un test facilement réalisable consiste à afficher une mire noire et blanche sur l'écran (image de gauche sur la figure 2.6) pendant un certain temps puis constater le phénomène en affichant une image uniforme blanche ou grise. On constate alors le marquage de la mire sur l'écran (image en haut à droite sur la figure 2.6). Dans le cas où on effectue un burn-in préalable sur ce même écran, on constate très nettement une forte diminution du marquage qui devient quasiment imperceptible à l'œil (image en bas à droite sur la figure 2.6). En effet, les zones blanches de la mire vont vieillir plus rapidement que celles conservées noires. A la vue de la dégradation accentuée de la luminance en début de fonctionnement on comprend que ce phénomène est d'autant plus critique dans les premières heures d'utilisation du microdisplay.



**Fig. 2.6.** Illustration du phénomène de ‘sticking image’. On affiche d’abord une mire à fort contraste pendant 24 heures (image de gauche) puis on affiche une mire uniforme grise de niveau 128 et on constate l’apparition d’un marquage (haut droit). Si un burn-in est effectué au préalable, le marquage devient très peu visible (bas droit). Pour information, le blanc est de niveau 255 et le noir de niveau 0.

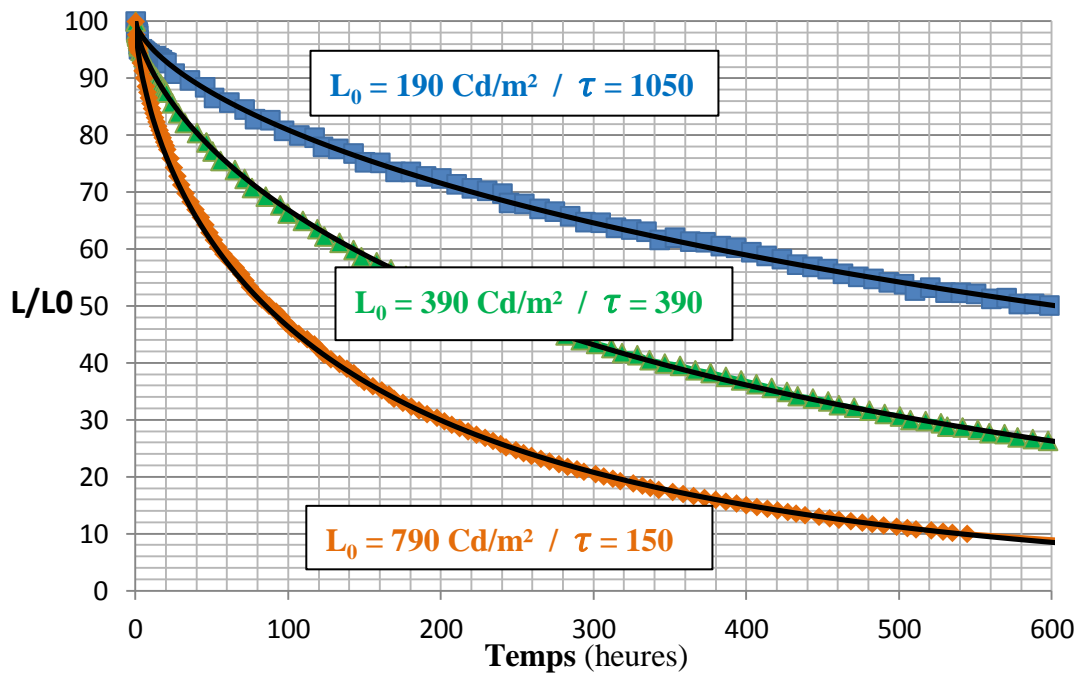
D’autres méthodes peuvent également être utilisées pour atténuer ce marquage. Le « shifting image » par exemple consiste à faire bouger l’image fixe (souvent un icône) de quelques pixels horizontalement et verticalement afin d’adoucir les délimitations du marquage ainsi engendré. Ceci est basé sur le fait que l’œil humain est extrêmement sensible aux changements de niveaux de luminance mais surtout lorsque ce changement s’opère selon un axe linéaire bien défini. Ainsi, en atténuant cette délimitation, le marquage devient beaucoup moins perceptible à l’œil.

## 2.4. Etude statistique

Plusieurs centaines de micro-écrans OLED ayant été testées en DDV pendant ces trois années de thèse, j’ai donc pu rassembler un grand nombre de résultats permettant notamment de calculer, vérifier ou encore déterminer certains coefficients couramment utilisés dans les tests de DDV des microdisplays.

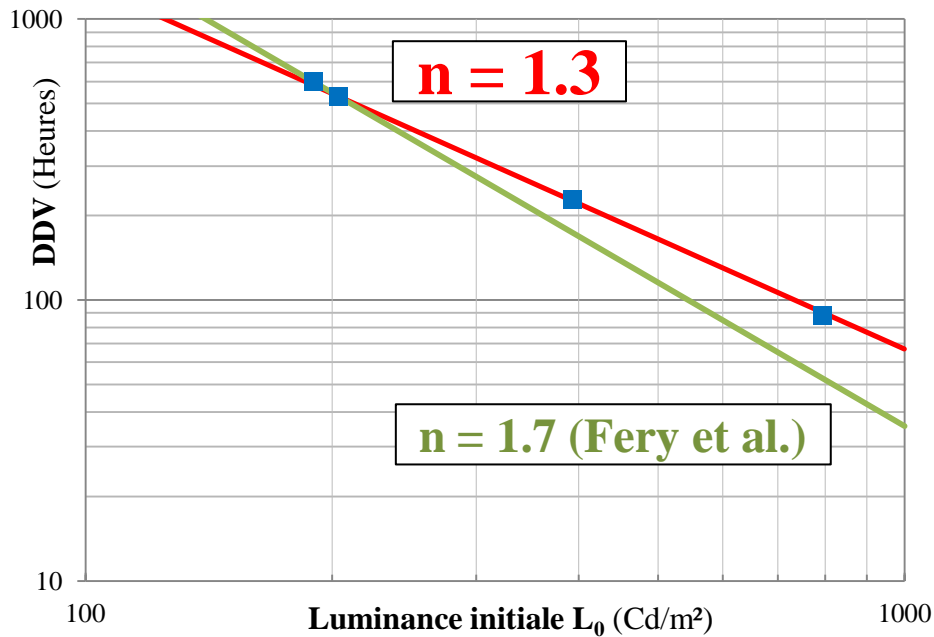
### 2.4.1. Coefficient d'accélération en luminance initiale

Le coefficient d'accélération  $n$  utilisé pour estimer une DDV théorique partant d'une valeur de DDV expérimentale effectuée à une luminance initiale différente (cf. équation 2.1 et 2.2) est très important. En effet, comme discuté précédemment, il est primordial, notamment pour une entreprise comme Microoled, d'être capable de contrôler la DDV de ses microdisplays et d'avoir un retour le plus vite possible. Ainsi, l'augmentation de la luminance initiale est très souvent utilisée comme accélérateur du test de DDV. On comprend donc l'importance de connaître ce coefficient  $n$  avec le plus de précision possible. C. Fery et al définirent en 2005 une valeur de  $n$  égale à 1,7 pour leur structure OLED [11]. Nous avons donc mené une étude similaire et réalisé une estimation plus juste de ce coefficient pour notre propre structure OLED (Fig. 2.7).



**Fig. 2.7.** Courbes  $L(t)$  de 3 microdisplays similaires lancés à des luminances initiales différentes. Les lignes noires sont les fits SED où  $\tau$  est le seul paramètre variable ( $\beta$  est conservé constant égal à 0.66).

Comme remarqué par Fery et al, il semblerait que  $\tau$  soit le seul paramètre dépendant de la luminance initiale car pour une structure donnée,  $\beta$  est effectivement constant et dans notre cas égal à 0.66. Ainsi, disposant des valeurs expérimentales de DDV à différentes luminances initiales et utilisant la formule 2.1, on peut extraire le coefficient d'accélération propre à notre structure OLED comme indiqué sur la figure 2.8 ci-dessous :



**Fig. 2.8.** Mesures expérimentales de DDV en fonction de la luminance initiale (carrés bleus) avec le fit (droite rouge) dont la pente dépend directement de la valeur du coefficient d'accélération  $n$ , ici égal à 1.3 pour notre structure OLED. La droite verte représente un coefficient  $n$  égal à 1.7 comme trouvé par Fery et al.

Une fois ce coefficient déterminé et vérifié sur une vingtaine d'échantillons de même structure OLED, il est possible d'accélérer le test de DDV des microdisplays avec une luminance supérieure à la luminance nominale de fonctionnement. Nous avons alors choisi à Microoled de systématiquement augmenter la luminance initiale de nos écrans d'un facteur 1,6 pour les tests de DDV, ce qui nous donne un coefficient d'accélération d'environ 2 (cf. les procédures standards de mise en DDV, partie 6.4.2 du chapitre 3).

#### 2.4.2. Optimisation du temps de burn-in

Le burn-in est utilisé principalement pour s'affranchir de la dégradation prématurée de l'OLED intervenant dans les premières heures de fonctionnement. Comme expliqué précédemment, plus le temps de burn-in est long, plus on « coupe » la partie initiale de dégradation accélérée mais plus on augmente également la tension de fonctionnement du display. Ainsi, supposant un burn-in 'classique', c'est-à-dire à luminance initiale standard, à température ambiante et en courant constant, une étude déterminant l'influence du temps de burn-in sur les performances en DDV et sur le gain en dérive en tension est donc primordiale. Le tableau ci-dessous (Tab. 2.1) résume les valeurs moyennes de perte en luminance (en % de

perte) et de dérive en tension (en volts) après 300 heures de vieillissement. Les valeurs de ce tableau sont des valeurs moyennées sur 50 microdisplays différents.

	Après 300 heures de vieillissement	
	Décroissance en luminance (%)	Dérive en tension (V)
Sans burn-in	39	0.4
<b>Burn-in 24 hrs</b>	<b>29</b>	<b>0.25</b>
Burn-in 48 hrs	29	0.22
Burn-in 72 hrs	27	0.2

**Tab. 2.1.** Tableau de valeurs moyennes montrant l'influence du temps de burn-in sur la dégradation des microdisplays OLED. La décroissance de la luminance est exprimée en pourcentage de perte par rapport à la valeur initiale après 300 heures de fonctionnement et la dérive en tension est caractérisée par la tension supplémentaire en volts qu'il faut appliquer pour conserver un courant constant dans l'OLED après 300 heures également.

Ces résultats indiquent clairement qu'un burn-in de seulement 24 heures semble être le temps nécessaire et suffisant pour une amélioration notable des performances en vieillissement des microdisplays OLED, tout en minimisant l'augmentation inéluctable de leur tension de fonctionnement.

### 2.4.3. Coefficient en mode vidéo

Les durées de vie annoncées aux clients des microdisplays doivent être évaluées et annoncées pour un fonctionnement nominal du dispositif, i.e. en mode vidéo. Cependant, les tests de durée de vie effectués en interne ne peuvent pas toujours être réalisés en envoyant un format vidéo au dispositif. On préférera en effet évaluer d'abord la durée de vie en mode « cathode » (tous les sous-pixels sont alors allumés en même temps et l'émission du dispositif est donc blanche) qui s'avère beaucoup plus critique pour le dispositif et qui permet en plus d'accélérer le vieillissement des écrans et ainsi de réduire le temps du test. En général, dans le milieu des displays, on considère que le format vidéo, comparé à un affichage plein où tous les pixels sont allumés en même temps, engendre une amélioration des performances en vieillissement d'un facteur 5. Autrement dit, un affichage vidéo sollicitera en moyenne 5 fois moins d'émission de lumière qu'un affichage cathode où tous les pixels sont allumés constamment.

### 3. Conclusion chapitre 2

Nous avons dans ce chapitre passé en revue les différents mécanismes généralement reconnus pour intervenir dans la dégradation des microdisplays OLED. Nous avons également introduit la notion de durée de vie ainsi que celle de la dérive en tension, dont nous avons déduit l'explication de plusieurs phénomènes inhérents aux microdisplays OLED. Une explication détaillée du phénomène de burn-in a notamment été faite. Finalement une approche statistique, menée grâce aux nombreux résultats acquis durant cette thèse, a permis de déterminer plusieurs coefficients propres aux microdisplays étudiés qui s'avèreront particulièrement utiles pour la suite de ce manuscrit. Le prochain chapitre sera dédié à l'explication de la fabrication des différentes structures utilisées dans cette étude.

### 4. Références chapitre 2

- [1]. F. SO, D. KONDAKOV, ADV. MATER. 2010, 22, 3762-3777
- [2]. BURROWS P. E. ET AL, PROC. SPIE 4105, 75 (2001)
- [3]. J-S PARK ET AL, SEMICON. SCI. TECHNOL. 26 (2011) 034001
- [4]. C. ADACHI ET AL, APPL. PHYS. LETT. 1995, 66, 2679
- [5]. F. SO, D. KONDAKOV, ADV. MATER. 2010, 22, 3762-3777
- [6]. Y. HAMADA, T. SANO, K. SHIBATA, K. KUROKI, JPN. J. APPL. PHYS. 1995, 34, L824
- [7]. A. W. D. VAN DER GON, J. BIRGERSON, M. FAHLMAN, W. R. SALANECK, ORG. ELECTRON. 2002, 3, 111
- [8]. Z. D. POPOVIC, H. AZIZ, C. P. TRIPP, N. X. HU, A. M. HOR, G. XU, PROC. SPIE 1999, 68, 3476
- [9]. T. W. LEE, M. G. KIM, S. Y. KIM, S. H. PARK, O. KWON, T. NOH, T. S. OH, APPL. PHYS. LETT. 2006, 89, 123505
- [10]. J. C. SCOTT, S. A. CARTER, S. KARG, M. ANGELOPOULOS, SYNTH. MET. 1997, 85, 1197
- [11]. C. FERY, B. RACINE, D. VAUFREY, H. DOYEUX AND S. CINA, APPL. PHYS. LETT. 87, 213502 (2005)



# CHAPITRE 3

---

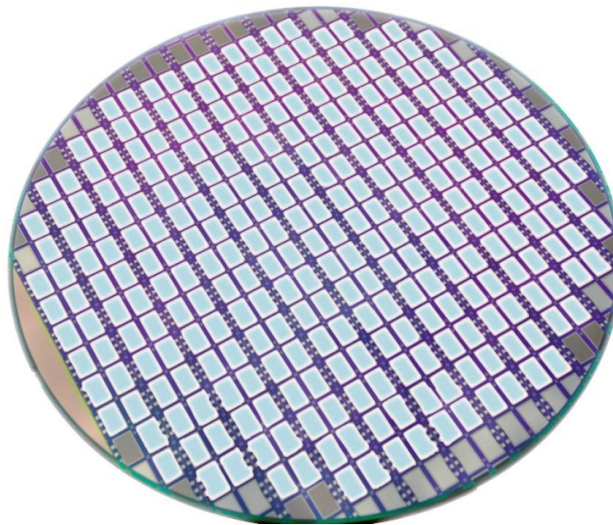
## *Les Différentes Structures d'Etude : Fabrication et Caractérisation*

Le chapitre précédent décrit les divers mécanismes de dégradation connus dans les OLED. Nous avons également défini et expliqué les caractéristiques et enjeux propres à la durée de vie des microdisplays OLED. Ce troisième chapitre sera consacré à la description des différentes structures analysées ayant servi à la compréhension des phénomènes intervenant dans la dégradation des OLED. Nous décrirons d'abord les différentes étapes du processus standard permettant de fabriquer les microdisplays OLED. Ensuite nous détaillerons les structures utilisées en R&D, appelées TEMA. Nous passerons également en revue des structures plus originales comme les empilements monochromes. Et finalement, nous nous intéresserons tout particulièrement à des structures basiques, composées de seulement quelques couches, qui se révélèrent très instructives dans la compréhension des propriétés intrinsèques des dispositifs OLED. 'Single Layer', 'Single Carrier' ou encore 'BiLayer' sont

autant de dispositifs spécifiques dont nous définirons les processus de fabrication et dont nous justifierons l'utilité.

## 1. Fabrication des dispositifs OLED

Le substrat de base utilisé pour fabriquer les microdisplays et toutes les autres structures que nous allons développer dans ce chapitre est un wafer standard de Silicium de 8'', soit un peu plus de 200mm (cf. Fig. 3.1), sur lesquels vont pouvoir être disposés jusqu'à près de 300 microdisplays OLED.



**Fig. 3.1.** Wafer de Silicium 8'' ( $\approx 200\text{mm}$ ) sur lequel près de 300 microdisplays OLED sont déposés.

### 1.1. Conception de l'anode

L'anode utilisée à Microoled pour la fabrication des microdisplays est un empilement standard de la microélectronique. Il s'agit d'un alliage en AlCu (0.5% de Cu dans Al) de 200nm d'épaisseur déposé par PVD<sup>12</sup>. Puis, toujours par PVD, une fine couche de TiN (Nitrure de Titane) d'environ 10nm est déposée par-dessus. Ce film mince de nitrure est utilisé pour éviter l'oxydation de l'AlCu. Ensuite, un plasma  $\text{N}_2\text{H}_2$  est appliqué en surface

---

<sup>12</sup> **PVD** (Physical Vapor Deposition) est une technique de dépôt de couches minces sous vide. Les deux principales méthodes de PVD sont la pulvérisation cathodique (sputtering en anglais) et l'évaporation.

pendant quelques secondes afin de nettoyer et aplanir la surface de ce TiN. Cette anode est d'ailleurs matricée pour réaliser les microdisplays OLED et c'est donc à ce stade que se définit la pixellisation des futurs micro-écrans et donc leur surface émissive.

Il est important de préciser ici que cette étape est sous-traitée par Microoled à la société Altis. Ainsi il faut tenir compte du fait que les plaques sont transportées jusqu'à Microoled et que cela a une importance non négligeable sur les traitements de surface à apporter à cet anode avant le dépôt des matériaux organiques (ceci sera traité chapitre 4 partie 1.1).

## 1.2. Dépôt des matériaux organiques et de la cathode

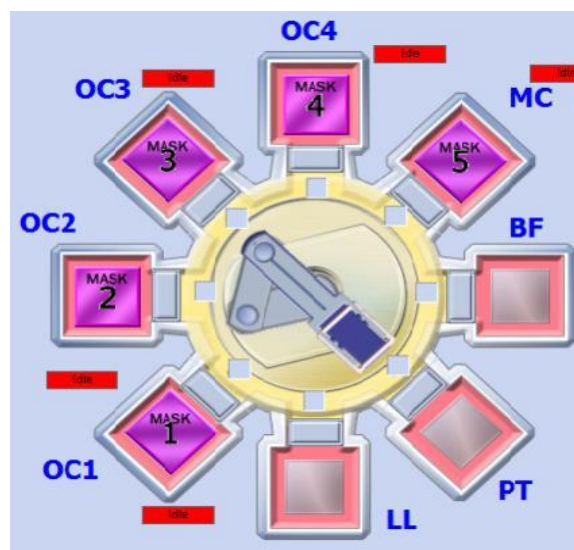
Dès réception des wafers avec l'anode pixellisée pré-déposée par Altis, ceux-ci sont étuvés sous vide pendant plusieurs heures en salle blanche afin d'éliminer d'éventuelles traces d'humidité. Les wafers peuvent ensuite être chargés dans l'équipement de dépôt de Microoled. Il s'agit d'un cluster de type SUNICEL PLUS 200 assemblé et adapté pour Microoled par la société coréenne Sunic System Ltd (Fig.3.2).



**Fig. 3.2.** Photographie du cluster Microoled lors de son installation en salle blanche.

Ce cluster est composé de plusieurs chambres de dépôt spécifiques dans lesquelles les wafers vont passer successivement pour recevoir les différents dépôts. La figure 3.3 est une représentation schématique de ces différentes chambres reliées entre elles par un bras mécanique servant à transférer les wafers de l'une à l'autre. D'abord, les wafers sont insérés

par la chambre d'entrée (LL pour *Load Lock*) où l'on va pouvoir amorcer la descente en pression à l'aide de plusieurs pompes à vide. Une fois que le vide atteint  $10^{-7}$  Torr, les wafers vont passer dans la chambre à plasma (PT pour *Plasma Treatment*) où ils vont pouvoir être traités en surface par deux types de plasma possibles: Ar (argon) ou O (oxygène). Ensuite, les wafers sont distribués dans les différentes chambres organiques (OC1 à OC4 pour *Organic Chambers*) pour y recevoir les dépôts des matériaux organiques successivement. Ensuite les wafers passent dans la chambre métallique (MC pour *Metallic Chamber*) pour le dépôt de la cathode. Ils sont finalement transférés vers la chambre tampon (BF pour *Buffer Chamber*) qui sert de sas vers l'entrée de la boîte à gants allant servir au dépôt de l'encapsulation.

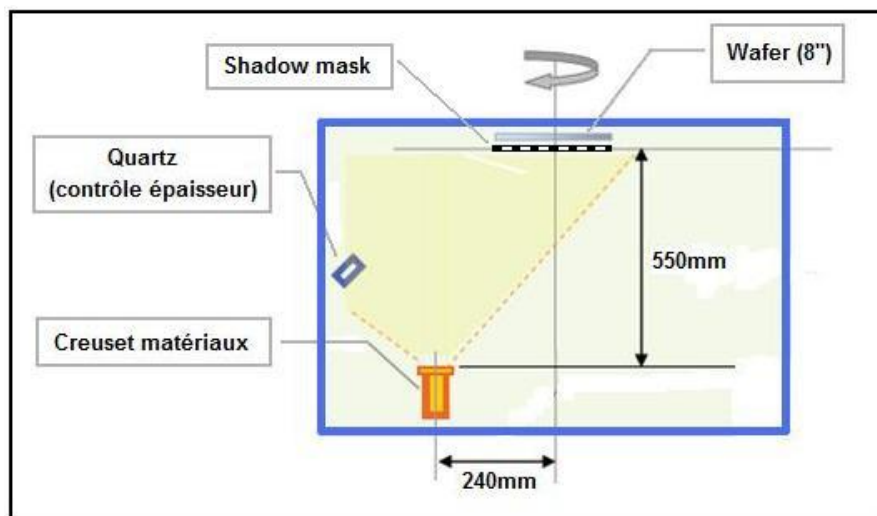


**Fig. 3.3.** Représentation schématique des différentes chambres composant le cluster Microoled.

Le dépôt des matériaux organiques ainsi que celui de la cathode sont réalisés suivant la même technique : une évaporation thermique de type PVD (Fig. 3.4). Elle consiste à chauffer le matériau à déposer, généralement contenu sous forme de poudre dans un creuset n'excédant en général pas  $100 \text{ cm}^3$ , par un système de chauffage résistif. Le matériau va alors s'évaporer et se déposer à travers un masque dur (*shadow mask* en anglais) sur les parties souhaitées du wafer tourné face vers le bas et tournant sur lui-même avec une vitesse de rotation d'environ 5 tours par minute. Les épaisseurs déposées peuvent être contrôlées au nanomètre près grâce à

un système classique de mesure d'épaisseurs : une balance à quartz<sup>13</sup>. Un logiciel sert à piloter les déplacements successifs des wafers dans les différentes chambres.

Une recette est associée à chaque wafer intégrant le cluster. Elle définit l'enchaînement des chambres dans lesquelles le wafer devra passer. Elle définit également les épaisseurs de chaque matériau ainsi que les shadow masks à utiliser pour chaque dépôt. Il est possible de charger simultanément jusqu'à 5 wafers que le logiciel va, suivant les 5 recettes sélectionnées, répartir le plus judicieusement possible : ceci constitue un lot (ou *batch* en anglais).



**Fig. 3.4.** Représentation schématique d'une chambre de PVD. Le creuset rempli de matériaux sous forme de poudre est chauffé jusqu'à évaporation et dépôt sur le wafer en rotation à travers le shadow mask. Le quartz légèrement décalé sur le côté mesure l'épaisseur déposé.

### 1.3. Encapsulation

Une fois la cathode déposée sur l'empilement organique, les wafers peuvent être transférés via la chambre buffer vers la boîte à gants où ils pourront recevoir leur encapsulation basée sur un procédé ALD (pour *Atomic Layer Deposition*). Cette boîte à gants doit donc être parfaitement propre et étanche pour éviter tout contact des wafers avec l'oxygène ou l'humidité de l'air : la couche de métal formant la cathode est généralement trop fine

---

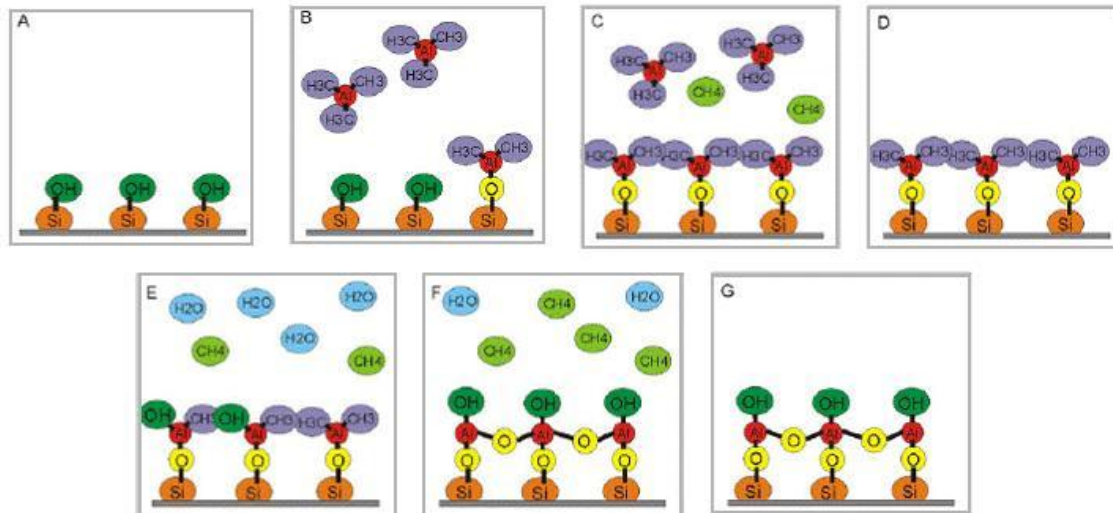
<sup>13</sup> La **balance à quartz** est un système de mesure d'épaisseur. Le quartz possède avant dépôt une certaine fréquence de résonance qui, lorsque celui-ci va voir son épaisseur augmentée du fait du dépôt, va se décaler. Le décalage de cette fréquence de résonance est alors proportionnel à l'épaisseur de matériaux déposée.

(inférieure à 20nm) pour protéger à ce stade les matériaux organiques s'ils venaient à rentrer en contact avec l'air ambiant. Ainsi, la pression de la boîte à gants est volontairement légèrement supérieure à la pression atmosphérique afin qu'aucune intrusion d'air ne puisse s'opérer de la salle vers l'intérieur de l'équipement. La figure 3.5 est une photographie de cette boîte à gants ; l'équipement ALD est situé au fond à droite de celle-ci.



**Fig. 3.5.** Photographie de la boîte à gant reliée au cluster par la chambre buffer (sur le côté gauche de la photo). Le bras robotisé sert à transférer ces wafers entrant dans la boîte à gants vers l'ALD (situé au fond à droite) et si nécessaire vers la tournette (située au premier plan à droite).

L'ALD est une technique d'encapsulation largement utilisée aujourd'hui pour les dispositifs organiques car elle permet le dépôt de couches minces monoatomiques conformes et très imperméables. De plus, contrairement aux techniques utilisant un plasma (comme la PECVD pour *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*), l'ALD ne génère que peu d'impuretés et donc peu de défauts sont créés. Le principe de cette technique consiste à utiliser des matériaux dits précurseurs comme l'eau et le TMA (Tri-méthyle d'Aluminium, de formule chimique  $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ ) pour former des monocouches d'alumine (de formule chimique  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Les différentes étapes de ce procédé sont expliquées et représentées sur la figure 3.6 ci-dessous.



**Fig. 3.6.** Schématisation du procédé d'ALD. Les précurseurs (TMA et H<sub>2</sub>O) sont injectés chacun leur tour de manière séquentielle dans la chambre sous forme gazeuse. Un gaz (ici du nitrogène) est ensuite injecté afin de permettre l'évacuation des précurseurs n'ayant pas réagi avec la surface. Ceci fait de l'ALD un procédé de dépôt autolimitant permettant la croissance précise de monocouches.

D'abord, on insère le wafer, potentiellement hydroxydé (Fig. 3.6.A), dans le réacteur ALD. Ensuite on envoie le TMA qui va réagir uniquement avec les groupes OH en surface (Fig. 3.6.B). Le TMA ne pouvant pas réagir avec lui-même, la monocouche ainsi formée passive totalement la surface (Fig. 3.6.C). On purge alors la chambre à l'azote pour évacuer les résidus de cette réaction (Fig. 3.6.D). Ensuite c'est au tour de l'eau d'être envoyée à l'intérieur du réacteur (Fig. 3.6.E): les molécules H<sub>2</sub>O vont alors réagir et se substituer aux groupes CH<sub>3</sub>, créer des liaisons Al-O-Al et finalement passer la surface de liaisons Al-OH (Fig. 3.6.F.). Une purge est à nouveau effectuée afin d'évacuer tous les résidus excédentaires et notamment les molécules d'eau n'ayant pas réagi ou encore les molécules de méthane (CH<sub>4</sub>) provenant des réactions précédentes (Fig. 3.6.G). Cet enchaînement constitue le dépôt d'une seule couche d'alumine. Pour une encapsulation efficace, 300 couches d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (soit environ 30 nm) sont requises. A raison d'un peu plus d'une minute par monocouche, il faut donc compter quasiment 6 heures pour réaliser cette encapsulation.

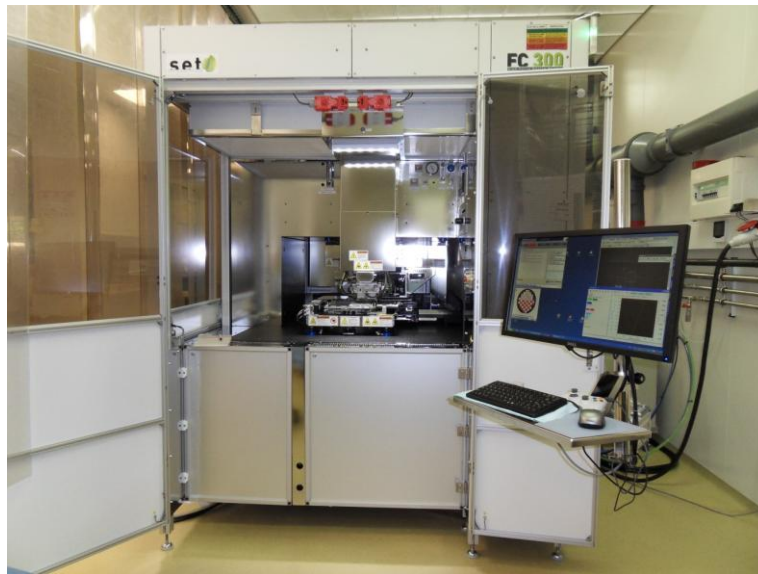
Dans le cas spécifique des microdisplays, une encapsulation tricouche plus complète a été développée en interne avec l'aide de l'équipe du CEA/LETI [1]. Cette encapsulation est inspirée de la technologie VITEX [2] : elle est composée alternativement de couches minces organiques et inorganiques. Par-dessus les 30nm d'alumine déposée par ALD, un dépôt supplémentaire de 200nm d'un polymère organique est déposé par la technique de spin-coating (ou centrifugation en français) (la tournette est représentée sur la figure 3.5). Enfin, un

dernier dépôt, de type inorganique et d'environ 30nm, est réalisé pour recouvrir entièrement chaque microdisplay.

## 1.4. Back-end

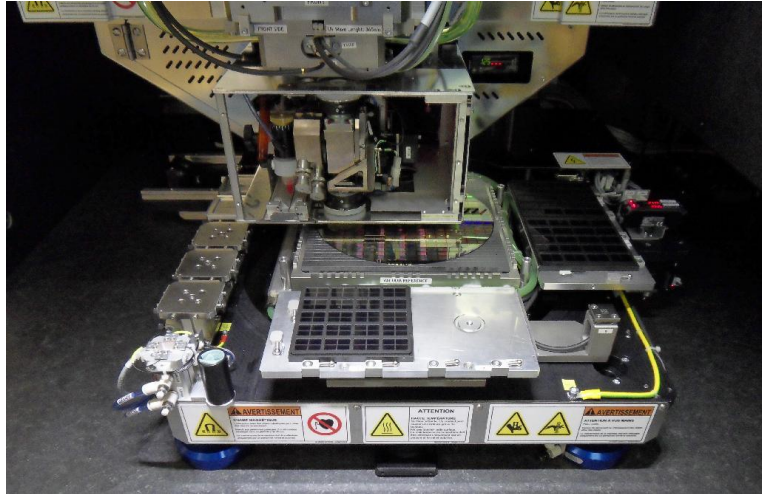
### 1.4.1. Filtres colorés

Une fois l'encapsulation réalisée, les filtres colorés ou CF (pour *Colored Filters* en anglais) peuvent être déposés sur les micro-écrans OLED désormais protégés. L'équipement utilisé pour cette opération est un outil spécial de report (aussi appelé « *pick and place* » en anglais) permettant d'aligner les CF avec le wafer, de dispenser une colle UV (i.e. polymérisable par insolation), de presser les CF dessus et enfin de polymériser la colle pour une fixation parfaite. L'équipement a été développé par la société SET. La figure 3.7 est une photographie de l'équipement dans son ensemble. La figure 3.8 est une photographie zoomée de la partie principale de l'équipement FC300 où l'on distingue la tête du dispenseur de colle ainsi que la table servant à manipuler précisément le wafer et à l'aligner avec les CF.



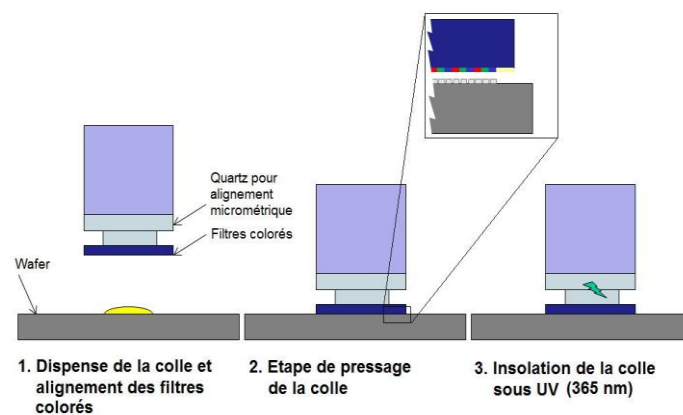
**Fig. 3.7.** Photographie de l'équipement FC300 de pose des filtres colorés avec le moniteur de commande.





**Fig. 3.8.** Photographie zoomée du dispenseur de colle de l'équipement FC300 de pose des filtres colorés.

Les CF sont disposés par groupes de 4 sur le wafer. La figure 3.9 est une représentation schématique des trois étapes principales s'effectuant sur l'équipement FC300. D'abord le wafer est tenu sur la table d'alignement par des points d'aspiration et les CF sont alignés au-dessus avec une précision horizontale de  $\pm 0.5\mu\text{m}$  (Fig. 3.9.1). Le respect de ces spécifications d'alignement détermine le rendu colorimétrique des futurs microdisplays. Une goutte de colle est ensuite dispensée sur chaque micro-écran, les CF sont déposés par-dessus et le tout pressé afin d'atteindre une épaisseur maximale de colle sous les CF de  $1,5\mu\text{m}$  (Fig. 3.9.2). Cette valeur limite est importante à respecter car une épaisseur de colle trop importante modifierait significativement les coordonnées chromatiques du microdisplay. Finalement, une polymérisation de la colle est réalisée à l'aide d'une insolation par ultraviolets à 365nm, permettant de fixer durablement les CF sur chaque microdisplay (Fig. 3.9.3).



**Fig. 3.9.** Schématisation des trois étapes principales de pose des filtres colorés sur les microdisplays par l'équipement FC300.

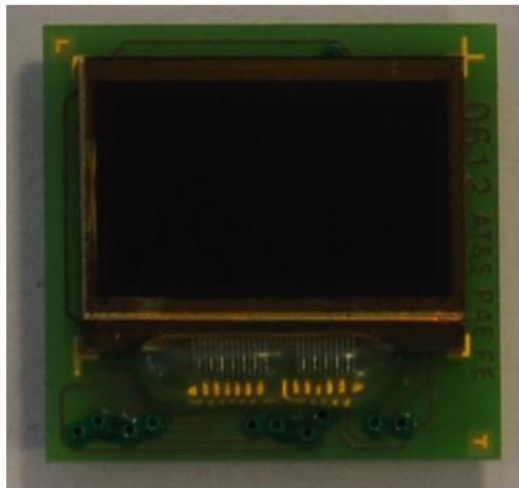
### 1.4.2. Découpe, report et câblage des écrans

Les filtres colorés déposés et collés sur tous les microdisplays, l'opération de découpe peut alors être réalisée. Pour cela, on utilise l'équipement de découpe DAD3350. Il permet notamment d'aligner et de découper les écrans nominativement grâce à une lame résinoïde spéciale de 260 $\mu$ m tournant à 30 000 tours/min. La figure 3.10 ci-dessous est une photographie de cet équipement.

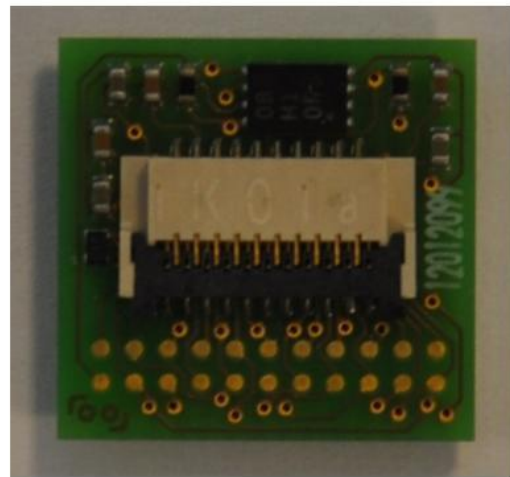


**Fig. 3.10.** Photographie de l'équipement de découpe DAD3350.

Une fois les micro-écrans découpés individuellement, la dernière étape consiste à les reporter sur un PCB (pour *Printed Circuit Board* en anglais) par collage. Les plots d'entrée et sortie du microdisplay sont ensuite reliés électriquement aux plots de contacts du circuit imprimé à l'aide de fils d'or (cette étape est appelée *wire bonding* en anglais). Puis tous les plots des contacts sont reliés par des pistes et des via à un connecteur fixé en face arrière du PCB. Ce connecteur permettra ensuite le montage de l'ensemble sur une grande variété d'applications. Ainsi la figure 3.11 est une vue d'un microdisplay OLED dans sa version finale. L'image de gauche (A) est une vue de face (coté émissif) du microdisplay alors que l'image de droite (B) est une vue face arrière présentant le connecteur.



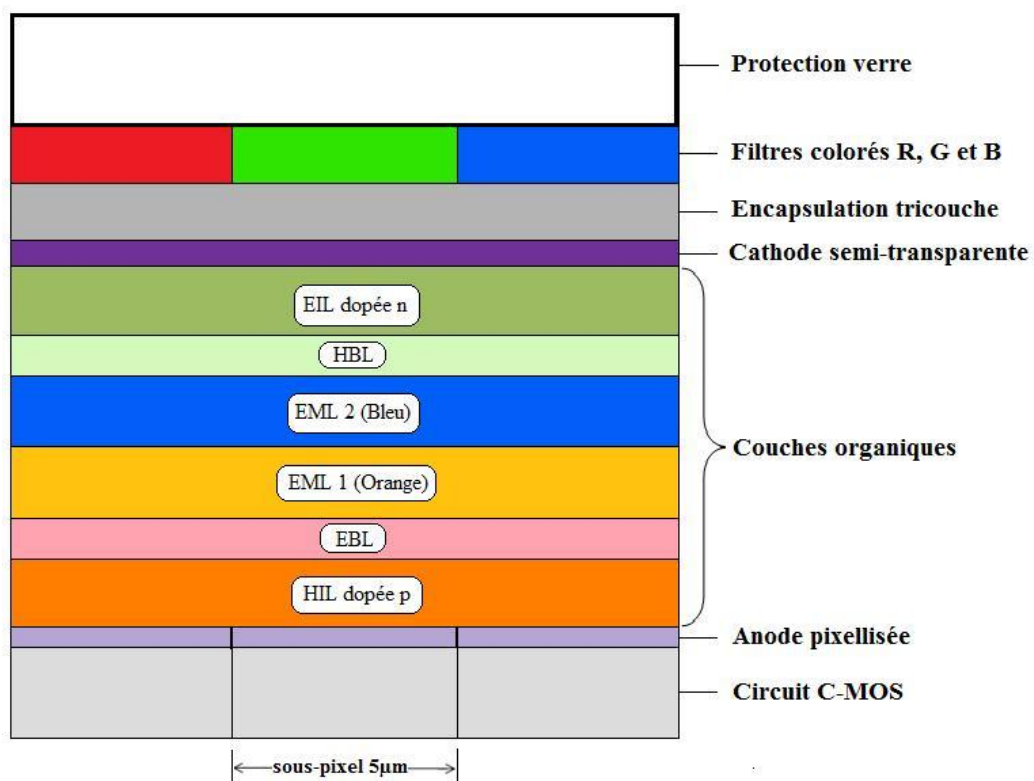
(A) Vue de face d'un microdisplay dans sa forme finale



(B) Vue en face arrière du même microdisplay avec son connecteur

**Fig. 3.11.** Photographie d'un microdisplay OLED reporté sur son PCB, sous sa forme finale. A gauche (A) une vue de face montrant le côté émetteur du dispositif et à droite (B) une vue face arrière montrant le connecteur.

La figure 3.12 ci-dessous est une représentation schématique de l'empilement complet typique d'un microdisplay OLED tel qu'il est réalisé à Microoled :



**Fig. 3.12.** Représentation schématique de l'empilement complet d'un microdisplay OLED. Cette figure est une illustration et les proportions ne sont pas respectées.

## 2. Les microdisplays

### 2.1. Le produit Maryland (MD)

Le micro-écran Maryland fut le premier microdisplay OLED commercialisé par Microoled en 2008. Il représente aujourd'hui encore le microdisplay OLED émissif haute résolution (WVGA) le plus petit au monde. Basé sur une technologie basse tension, haute résolution et présentant un arrangement de ses sous-pixels en quad, le produit Maryland, ou encore MD, se décline en microdisplay couleur mais aussi monochrome. Ses caractéristiques techniques sont résumées dans le tableau ci-dessous (Tab.3.1).

<b>Résolution couleur</b>	873 x 500 pixels (WVGA)
<b>Résolution monochrome</b>	1746 x 1000 pixels (1.7 M de pixels)
<b>Taille pixels</b>	10 x 10 $\mu$ m (5 x 5 $\mu$ m pour les sous-pixels)
<b>Aire active du display</b>	8.7 x 5 mm (0.38'')
<b>Uniformité</b>	96 %
<b>Luminance (max.)</b>	300 Cd/m <sup>2</sup>
<b>Contraste</b>	100 000 : 1
<b>Consommation électrique (typ.)</b>	25 mW
<b>Format d'entrée</b>	Analog (RGB)
<b>Fréquence de rafraîchissement</b>	25 – 120 Hz
<b>Températures tenues en fonctionnement</b>	-40°C à +70°C
<b>Températures tenues en stockage</b>	-40°C à +85°C

**Tab. 3.1.** Tableau récapitulatif des spécifications techniques des microdisplays MD commercialisés par Microoled.

Destiné à des applications plutôt militaires, le microdisplay OLED Maryland peut aussi être utilisé pour des applications médicales ou tous types d'afficheurs tête-haute nécessitant une forte résolution. La figure 3.13 est une photographie du produit Maryland en fonctionnement.



**Fig. 3.13.** Photographie du microdisplay Maryland en fonctionnement.

## 2.2. Le produit Izumi (IZ)

Le deuxième microdisplay développé et commercialisé par Microoled depuis 2010 est le produit Izumi ou IZ. Plus gros en taille que le produit MD, IZ est également le microdisplay OLED le plus résolu au monde actuellement avec une résolution monochrome de type QSXGA. Ses spécifications techniques sont résumées ci-dessous dans le tableau 3.2.

<b>Résolution</b>	2560 x 2048 sous-pixels (QSXGA)
<b>Taille pixels</b>	4.7 x 4.7 $\mu\text{m}$ (sous-pixels)
<b>Aire active du display</b>	12 x 9.6 mm (0.61'')
<b>Uniformité</b>	96 %
<b>Luminance (max.)</b>	1 000 $\text{Cd}/\text{m}^2$
<b>Contraste</b>	100 000 : 1
<b>Consommation électrique</b>	200 mW

<b>Format d'entrée</b>	Digitale
<b>Fréquence de rafraîchissement</b>	25 – 60 Hz
<b>Températures tenues en fonctionnement</b>	-40°C à +70°C
<b>Températures tenues en stockage</b>	-40°C à +85°C

**Tab. 3.2.** Tableau récapitulatif des spécifications techniques des microdisplays IZ commercialisés par Microoled.

Sa très haute résolution et sa très grande qualité d'image font du microdisplay Izumi un écran OLED incontournable pour la plupart des applications militaires. De plus, et ce depuis quelques mois maintenant, un nouveau marché très intéressant s'est ouvert pour cet écran en particulier : les viseurs numériques d'appareils photo hybride. La figure 3.14 ci-dessous est une photographie du microdisplay IZ en fonctionnement.



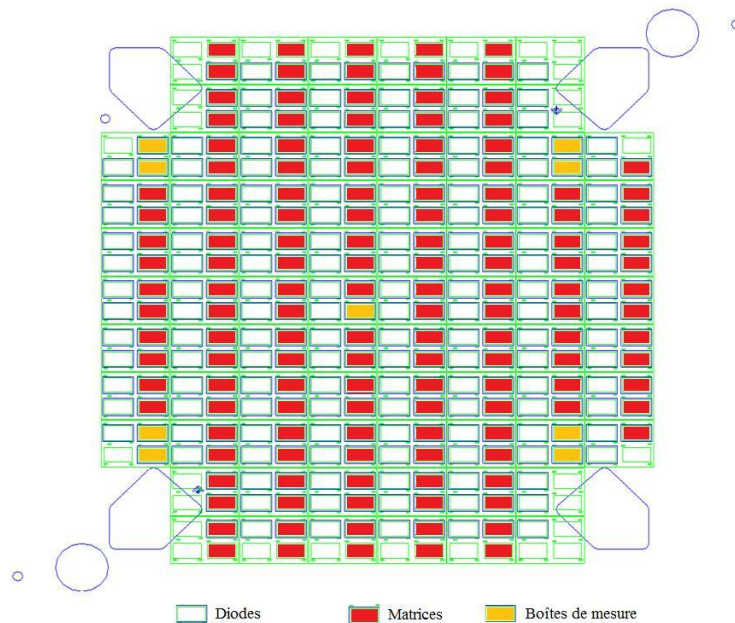
**Fig. 3.14.** Photographie du microdisplay Izumi en fonctionnement.

### 3. Les véhicules de test technologiques

En parallèle des wafers comportant de vrais microdisplays destinés à être commercialisés, des véhicules de tests technologiques ont été développés dans le but de travailler sur la

compréhension et l'amélioration des propriétés électro-optiques des microdisplays OLED : ils sont appelés TEMA (qui n'est autre que la contraction de TEmoin et MAryland). Ces wafers utilisent les mêmes couches anode et résine isolante que les microdisplays Maryland mais n'incluent pas les couches les plus profondes de transistors et d'interconnexion. L'encapsulation est simplifiée et est réduite à 30nm d'alumine déposée par ALD. Une différence notable également est la présence de deux types de motifs OLED sur le même wafer : en effet, une moitié est matricée à la façon des microdisplays au niveau de l'anode (on les appelle les *matrices*), et l'autre moitié ne l'est pas, l'anode étant pleine sur toute la surface de l'OLED (on les appelle les *diodes*) (cf. Fig. 3.15). Ceci représente un moyen de vérifier systématiquement la conformité des résultats entre diodes et matrices et de s'assurer que l'on peut négliger la présence de potentiels effets de bords entre les pixels. Le rapport des surfaces émissives entre une diode et une matrice est d'environ 2 (0.22cm<sup>2</sup> pour une matrice et 0.44cm<sup>2</sup> pour une diode). En général, ces wafers ne sont pas découpés et aucune OLED n'est reportée sur circuit imprimé. Leur encapsulation simple ne le permettrait d'ailleurs pas. En règle générale (sauf exception des structures monochromes), la structure OLED déposée sur ces TEMA est un empilement blanc bi-émetteur (cf. Fig. 3.12). Suivant les études R&D en cours, cette structure pourra bien-sûr être amenée à modifications.

Le but premier de ces plaques est d'abord d'effectuer un suivi des performances des empilements OLED de manière moins coûteuse que les microdisplays. Ainsi, chaque lot de wafers microdisplays contient également un wafer TEMA qui sera utilisé comme représentatif de ce lot. Plusieurs tests pourront alors être effectués sur ce wafer TEMA, tests que l'on ne pourrait pas réaliser sur les microdisplays. Par exemple, une caractérisation de la DDV des OLED pourra être réalisée relativement rapidement sur ces TEMA car le temps de cycle du processus complet est significativement plus court (i.e. encapsulation réduite, pas de découpe et aucun report). Cela permet notamment un retour sur les performances en durée de vie beaucoup plus rapide.



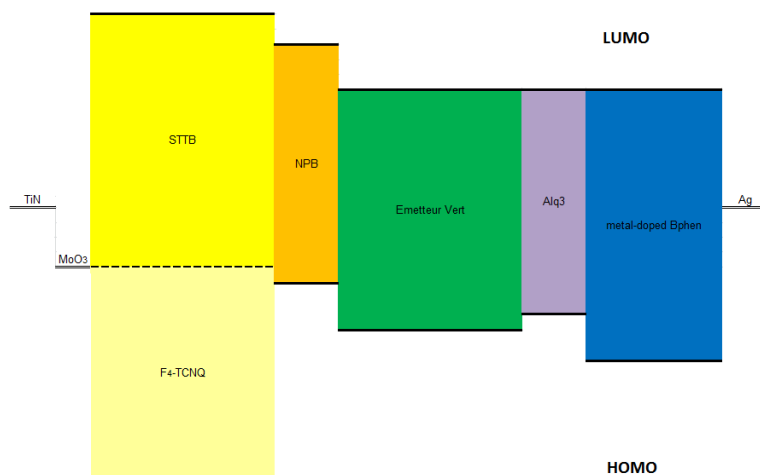
**Fig. 3.15.** Schéma de répartition des sites sur un wafer TEMA. Les sites en blanc représentent les zones non matricées (les diodes) tandis que les zones rouges représentent les sites matricés (les matrices) semblables à des microdisplays. Les zones orange (les boîtes de mesure) représentent des sites de mesure sur lesquels seuls certains dépôts ont été réalisés permettant ainsi ensuite de vérifier la qualité de chacun.

## 4. Les TEMA monochromes

### 4.1. La structure verte haute luminance

Un microdisplay OLED monochrome vert à très haute luminance est en cours de développement à Microoled (cf. {1} et {4} en fin de manuscrit dans la partie Publication). Basé sur une structure PIN mono-émetteur fluorescente, ce microdisplay est destiné principalement à des applications militaires nécessitant de très fortes luminances dans un environnement potentiellement très lumineux (i.e. en extérieur) et devrait atteindre des luminances de l'ordre de 10 000 Cd/m<sup>2</sup> en fonctionnement nominal. Le diagramme énergétique schématique de cette structure est représenté ci-dessous figure 3.16.

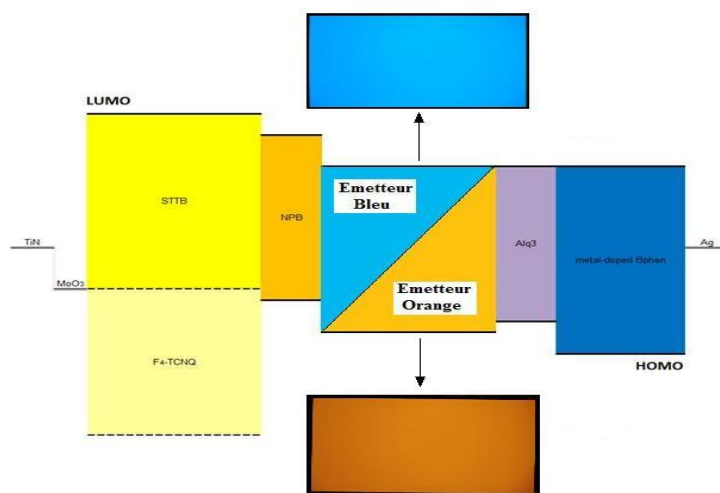




**Fig. 3.16.** Diagramme énergétique de la structure verte haute luminance en développement chez Microoled.

## 4.2. Les structures monochromes oranges et bleues

Les structures monochromes ont également été développées afin de tester les caractéristiques intrinsèques de chaque émetteur utilisé dans les microdisplays. En effet, chacun des émetteurs de la structure est d'abord testé seul dans une structure standard afin de vérifier ses performances intrinsèques et notamment les comparer avec les informations fournies par le fournisseur. La structure caractéristique est donc représentée ci-dessous figure 3.17.

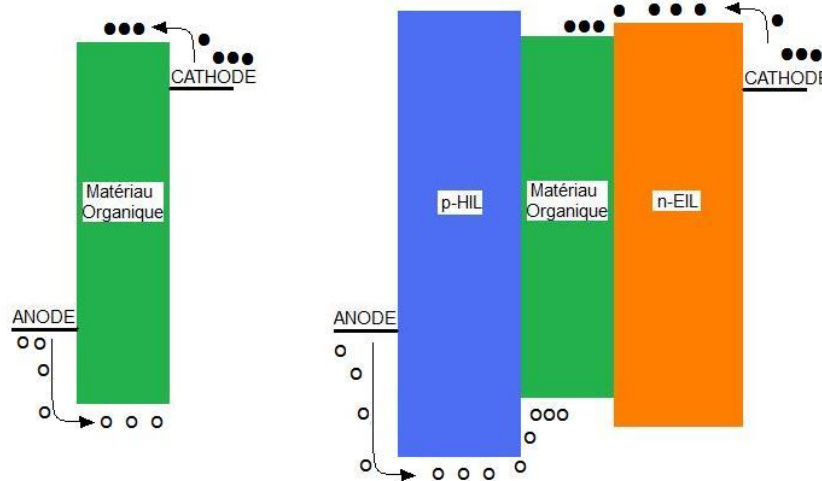


**Fig. 3.17.** Diagramme énergétique de la structure standard utilisée pour tester les émetteurs chez Microoled.

## 5. Les structures simplifiées

### 5.1. Les structures monocouches ou ‘Single Layer’

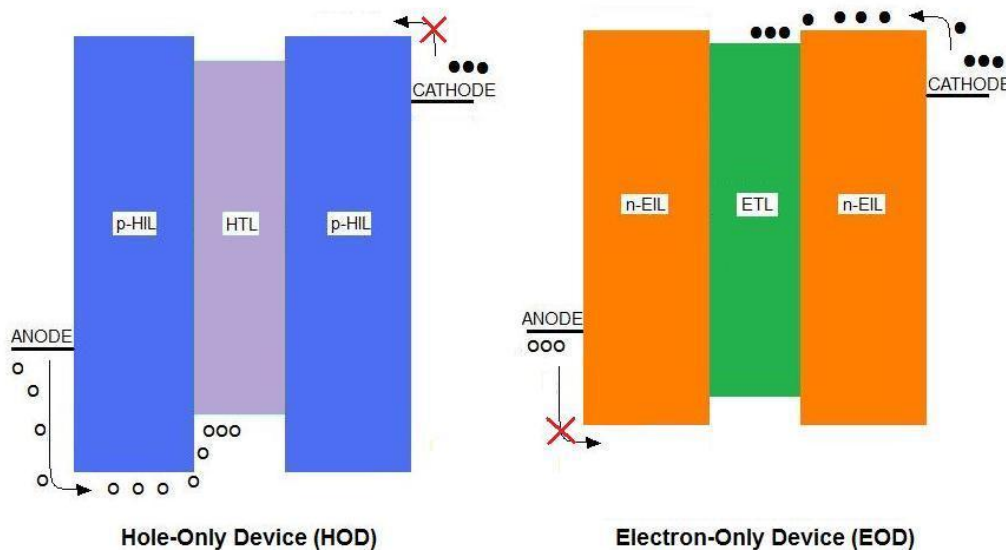
Les structures monocouches ou encore « Single layer » sont des structures ne comportant qu’une seule couche organique comprise entre les électrodes. On pourra éventuellement y ajouter des couches d’injection dopées qui, comme leur conductivité électrique est en général très élevée, pourront être assimilées à des électrodes. Ainsi, on utilise généralement le terme de MOM pour qualifier ce type d’empilement où un matériau organique est entouré de deux électrodes métalliques (pour Metal-Organic-Metal). Ce type de structure est depuis plusieurs années maintenant étudié par de plus en plus d’équipes de chercheurs travaillant à la compréhension des phénomènes électriques opérant dans les OLED [3]. Ces empilements permettent d’accéder aux propriétés de transport de charges mais également aux propriétés d’interfaces du matériau étudié. Les différentes techniques utilisées pour analyser ce type de dispositif seront détaillées au chapitre 4. La figure 3.18 ci-dessous représente les diagrammes énergétiques de structure MOM sans et avec des couches d’injection dopées.



**Fig. 3.18.** Diagramme énergétique d’une structure MOM sans (à gauche) et avec (à droite) les couches d’injection dopées. p-HIL est la couche d’injection des trous dopée positivement et n-EIL est la couche d’injection des électrons dopée négativement.

## 5.2. Les structures monoporteur ou ‘Single Carrier’

Les structures monoporteur ou encore « Single carrier » sont des dispositifs qui, comme leur nom l’indique, ne peuvent conduire qu’un seul type de porteur de charge. On distinguera donc les « Electron-only Devices » (EOD) et les « Hole-only Devices » (HOD) qui conduisent respectivement uniquement les électrons et uniquement les trous. Ces dispositifs sont également très utilisés pour accéder à certaines propriétés électriques intrinsèques des matériaux organiques. On pourra notamment utiliser ce type de structure pour déterminer la mobilité du porteur de charge principal parcourant le dispositif [4]. La figure 3.19 représente les deux différents types de dispositifs « Single carrier ». A gauche, une structure HOD, dont on pourra extraire la mobilité des trous parcourant le matériau HTL étudié. Et à droite un empilement de type EOD, dont on pourra de la même manière extraire la mobilité des électrons dans le matériau ETL.

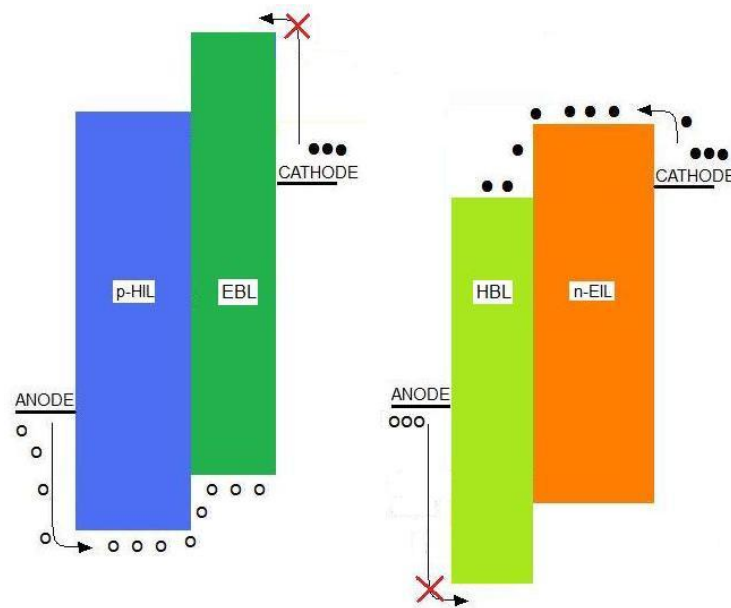


**Fig. 3.19.** Diagramme énergétique de « Single Carrier » dispositifs symétriques. A gauche un « Hole-Only Device » ou HOD qui ne conduit que les trous. A droite, un « Electron-Only Device » ou EOD ne laissant passer que les électrons.

## 5.3. Les structures bicouches ou ‘Bilayer’

Les structures bicouches, encore appelées « Bilayer », sont quant à elles plus originales et plus rarement utilisées dans la littérature. Il s’agit en fait de tester le comportement ‘bloqueur’ d’un matériau EBL ou HBL. On fait effectivement en sorte qu’un seul type de porteur de

charge soit injecté dans le matériau bloqueur à tester et que l'autre soit bloqué à son interface. Ainsi, comme il sera détaillé au chapitre 4, une étude du vieillissement d'un tel dispositif peut aider au choix d'un matériau bloqueur approprié en fonction de sa vitesse de dégradation, i.e. en fonction de l'augmentation de tension induit lors d'un vieillissement à courant constant. La figure 3.20 est une représentation énergétique de ce type de structure. Deux types d'empilements peuvent être utilisés selon la couche de blocage que l'on souhaite tester : EBL (à gauche sur Fig. 3.20) ou HBL (à droite sur Fig. 3.20).



**Fig. 3.20.** Diagramme énergétique de deux « Bilayer ». Celui de gauche sert à tester la capacité de blocage de la couche EBL alors que celui de droite la capacité de blocage de la HBL.

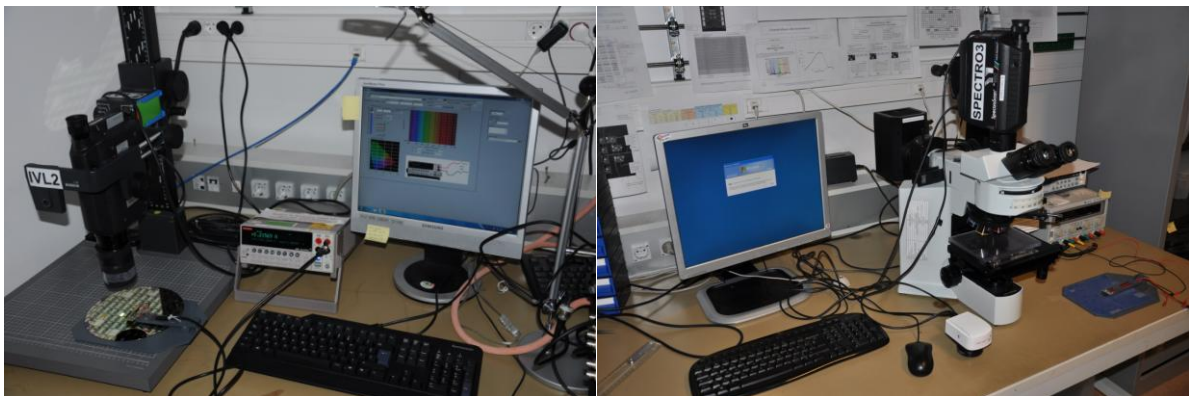
## 6. Caractérisation des structures étudiées

La caractérisation électro-optique des dispositifs peut se faire de plusieurs façons. De façon « manuelle » avec un banc de caractérisation dédié permettant d'extraire les caractéristiques électro-optiques standards d'un seul dispositif à la fois et qui sera principalement utilisé pour la caractérisation des plaques de R&D, les TEMA. Ou de façon plus automatisée grâce à un prober de test développé spécialement. Ce dernier permet notamment de caractériser les performances de la totalité des microdisplays encore sur wafer, non découpés. Un troisième banc de test a également été élaboré afin de tester les performances des microdisplays en toute fin de production. Il sert notamment à évaluer les caractéristiques finales des micro-écrans vidéo et vérifier si ceux-ci respectent les spécifications définies avant leur envoi chez un

client. Une dernière partie sera ensuite consacrée au banc de caractérisation de la durée de vie. Les procédures standards de ce test seront alors détaillées et expliquées.

## 6.1. Caractérisation électro-optique « manuelle »

La caractérisation « manuelle » des plaques TEMA de R&D s'effectue grâce à un banc de test relativement simple. Un Keithley 2400 est utilisé pour alimenter la diode en tension et enregistrer en même temps la valeur du courant la traversant. Un spectrophotomètre de type PR650 est également couplé à ce banc pour analyser l'émission lumineuse émise par le dispositif. Il peut notamment mesurer, à la normale uniquement, la luminance de l'échantillon, extraire son spectre d'émission et en analyser la colorimétrie. On dispose également en parallèle d'un microscope optique monté avec plusieurs sources lumineuses (lampe à mercure, lampe à incandescence) et un autre spectrophotomètre. On utilise entre autre cet équipement pour mesurer la réflectivité spéculaire (ou réflectance) des diodes. La figure 3.21 représente les photographies de ces deux équipements : la première du banc de mesure I-V-L (à gauche) et la seconde du banc de mesure de la réflectance (à droite).



**Fig. 3.21.** (Gauche) Photographie du banc de test I-V-L « manuel » servant à caractériser les plaques TEMA de R&D. Un seul écran peut être testé à la fois. (Droite) Photographie de l'équipement servant à enregistrer la réflectance des diodes.

## 6.2. Caractérisation électro-optique par prober de test

La caractérisation automatique de tous les dispositifs d'un même wafer est utilisée principalement pour caractériser les microdisplays allant être commercialisés. On utilise pour cela un prober de test de type *TEL P-8XL* permettant de déplacer précisément le wafer et d'alimenter à tour de rôle chaque microdisplay de la plaque nominativement (Fig. 3.22). En

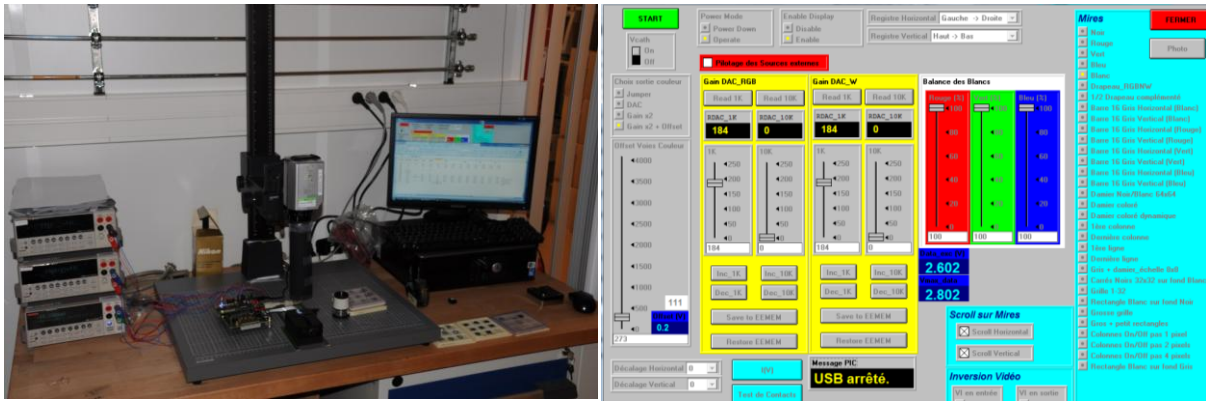
plus des caractéristiques électro-optiques standards mesurées pour chaque écran de la plaque, une alimentation vidéo des microdisplays est également possible. Ainsi, une évaluation de l'uniformité des performances de chaque microdisplay dans des conditions de fonctionnement vidéo standards est faite. Une photographie haute résolution de chaque microdisplay est également prise à l'aide d'un appareil photo reflex *Nikon D700* afin de pouvoir qualifier la défektivité de chaque plaque produit. 4 fibres optiques ont de plus été montées sur le prober afin d'évaluer les variations spectrales en angle d'incidence de la lumière émise par les microdisplays. Cela permet notamment d'évaluer la qualité de l'alignement des filtres colorés sur l'OLED et de valider certaines spécifications optiques propres aux produits.



**Fig. 3.22.** Photographie du banc de test prober servant à qualifier les futurs microdisplays OLED.

### **6.3. Caractérisation vidéo par test final**

Le test final consiste en une série de tests électro-optiques, vidéo mais également visuels effectués sur les microdisplays, alors dans leur forme finale. Chacun microdisplay est allumé nominativement et observé attentivement à l'œil nu par un opérateur. Ce test sert notamment à éliminer les écrans qui présenteraient le moindre défaut visuel, point noir ou rayure. Les dernières caractérisations vidéo sont également effectuées durant cette étape, observant, toujours à l'œil, le bon affichage de plusieurs mires vidéo. La figure 3.23 ci-dessous représente une photographie du banc de test (à gauche) et une image du logiciel développé en interne permettant de piloter en vidéo les microdisplays à tester et à enregistrer les caractéristiques voulues (à droite).



**Fig. 3.23.** (Gauche) Photographie du banc de test final. (Droite) Copie d'écran de l'interface utilisateur du logiciel servant à piloter en vidéo les microdisplays sous leur forme finale avant leur envoi chez le client.

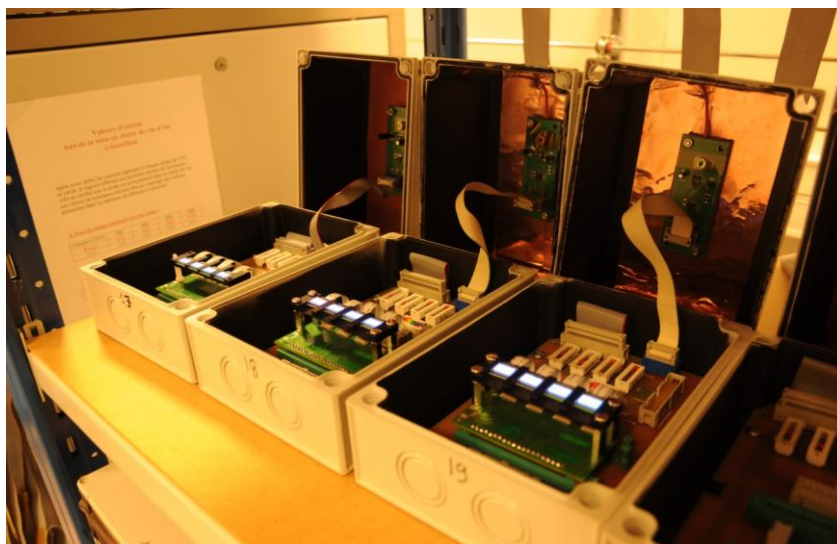
## 6.4. Caractérisation en vieillissement et procédure standard

### 6.4.1. Le banc de test de durée de vie

Le banc de test de durée de vie est un équipement relativement simple dans son fonctionnement. Le principe consiste à appliquer un courant constant à un microdisplay OLED puis d'enregistrer au cours du temps la décroissance de sa luminance en même temps que l'augmentation de sa tension de fonctionnement. Comme discuté précédemment, ces deux paramètres permettent ensemble de qualifier pleinement la dégradation du dispositif au cours du temps en fonctionnement normal. La figure 3.24 montre l'équipement principal utilisé pendant ce travail de thèse. Celui-ci possède 48 boîtes différentes avec chacune 4 alimentations en courant séparées (cf. Fig. 3.25). Il est donc théoriquement capable de tester en même temps près de 200 microdisplays.



**Fig. 3.24.** Photo du banc de test principal de DDV (avec à gauche l'ordinateur utilisé pour gérer le logiciel pilotant toutes les boîtes indépendamment, au milieu le bloc des sources d'alimentation en courant et au premier plan à droite les boîtes de DDV).

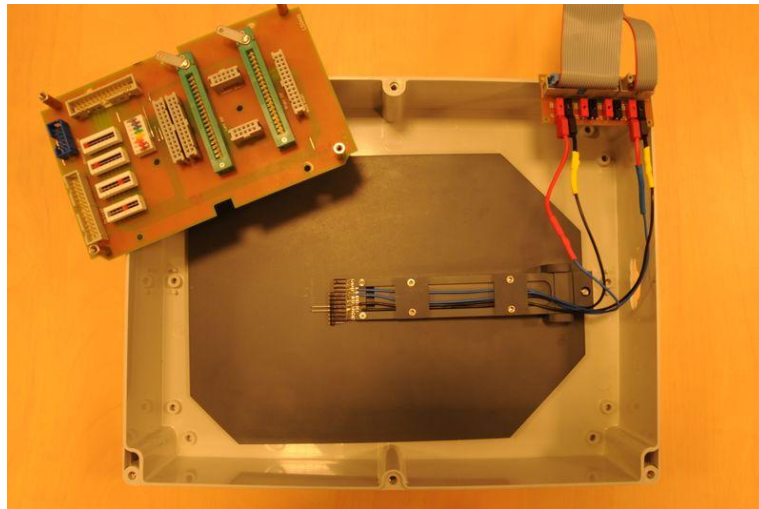


**Fig. 3.25.** Photo des boîtes avec 4 microdisplays OLED en vieillissement dans chacune. Chaque écran peut être piloté à un courant différent défini préalablement par l'utilisateur. La luminance relative est enregistrée par une photodiode située sur le capot supérieur à l'intérieur de la boîte isolée de la lumière extérieure.

Initialement constitué uniquement de petites boîtes comme celles de la figure 3.25, il apparut rapidement indispensable d'optimiser ce banc afin de pouvoir tester en vieillissement les écrans OLED encore sur wafer, non découpées. Cela permettait d'avoir un retour beaucoup plus rapide sur les résultats de DDV. Ainsi il a fallu designer puis intégrer de nouvelles boîtes, plus grosses et adaptables aux anciennes, sur le banc principal (Annexe 1).

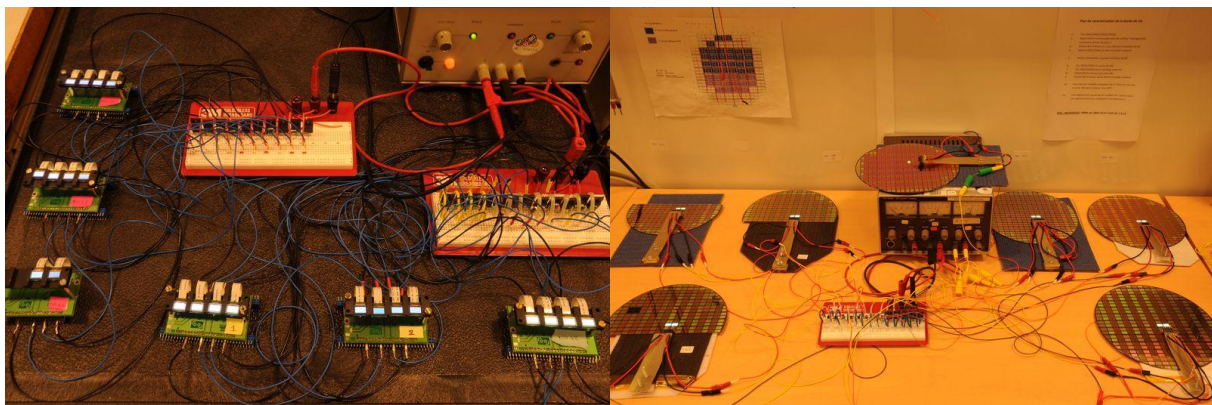


Nous avons également du développer des supports mécaniques pour permettre un bon contact électrique des écrans OLED (Annexe 2). La figure 3.26 ci-dessous présente une de ces boîtes.



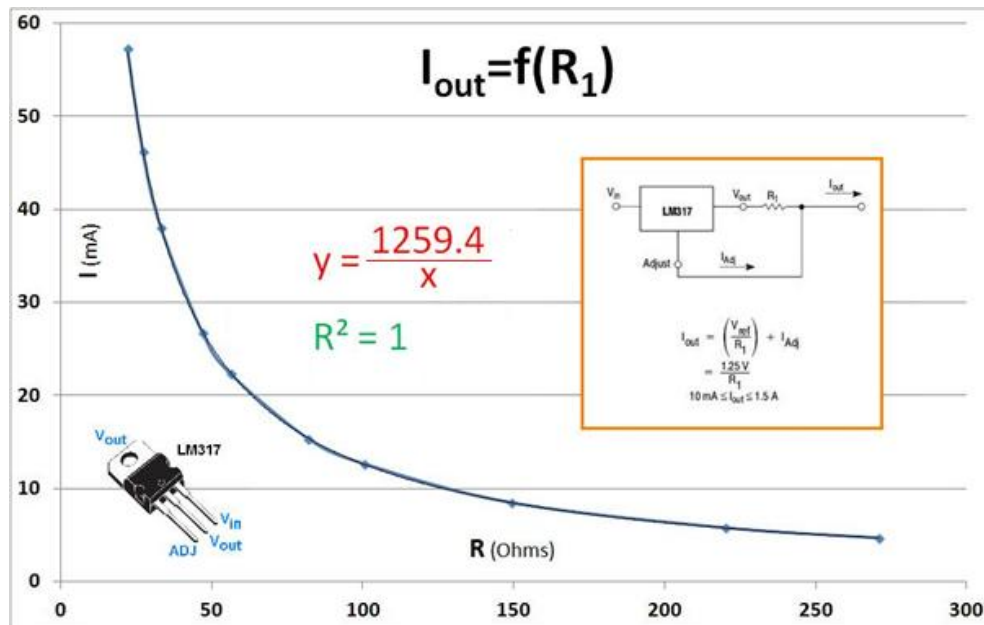
**Fig. 3.26.** Photo d'une 'grande' boîte développée pendant la thèse. La tablette grise sert de support au wafer et permet d'adresser de 1 à 4 écrans OLED nominativement.

Cependant un souci récurrent de stabilité du banc de test m'a obligé à développer rapidement en parallèle un second banc de DDV. La photo ci-dessous (Fig. 3.27) montre le montage effectué où des composants de type LM317 ont servi à réaliser les sources de courant alors que la luminance était régulièrement enregistrée manuellement à l'aide d'un *Chroma Meter CS-100* de Minolta.



**Fig. 3.27.** Photos du banc de DDV « manuelle ». A gauche, une photo de la partie du banc permettant d'adresser des microdisplays et à droite une photo de la partie permettant d'adresser les écrans OLED encore sur wafer.

Chaque microdisplay est donc sur ce banc soumis à un courant constant. Ce courant est défini par la valeur de la résistance située en sortie du composant LM317 (cf. encadré de la figure 3.28) et extraite de la courbe expérimentale représentée ci-dessous sur la figure 3.28.



**Fig. 3.28.** Courbe expérimentale liant le courant de sortie du composant LM317 à la valeur de résistance  $R_1$  appliquée. (Encadré) Schéma d’adressage du composant électronique LM317 pour la réalisation d’une alimentation en courant constant. Le courant de sortie est ainsi inversement proportionnel à la résistance d’ajustement. (En bas à gauche) Représentation du composant électronique LM317.

#### 6.4.2. Procédures standards de mise en durée de vie

Dès lors que l’ensemble des structures a été défini et que les spécificités de chacune d’elles ont été expliquées, nous allons dans ce paragraphe définir les procédures standards des tests de vieillissement. En effet, dans un souci de comparaison des résultats finaux de DDV, chaque structure, type d’empilement ou dispositif ne pourra être testé de la même façon. Nous avons déjà présenté dans le chapitre précédent les différents équipements utilisés pour ces tests. Tous ont été développés afin de recevoir et de caractériser chacun des dispositifs présentés ici : MD, TEMA ou encore Structures Simplifiées. Ce sont les paramètres des tests qui seront dépendant du dispositif à tester. Dans le cadre d’un test de vieillissement, deux paramètres sont essentiels : le courant injecté dans le dispositif et la luminance qui en résulte à l’instant initial précédant le test. On comprend alors que pour des dispositifs n’ayant pas la même surface émissive ou encore pour des dispositifs comportant ou non des filtres colorés

(absorbant la lumière), nous devons prendre en compte ces différences pour notamment définir un lien entre ces tests afin d'assurer une comparaison entre les résultats. Le lien est la luminance initiale produite par le dispositif. Connaissant les coefficients déterminant l'émission de lumière en fonction des caractéristiques structurales des dispositifs (cf. partie 2 du chapitre 2), nous avons donc défini les valeurs de luminance initiale que nous devons appliquer aux dispositifs en début de chaque test. Cette luminance initiale est déterminée par l'analyse des caractéristiques I-V-L de chaque échantillon enregistrées avant le début du test. Le tableau 3.3 résume ces valeurs en fonction des différents types de dispositifs.

		MD		TEMA			
		Sans CF	CF	Diode		Matrice	
				Sans CF	CF	Sans CF	CF
Luminance initiale (Cd/m <sup>2</sup> )	Spécifications client	500	125	1000	250	500	125
	Spécifications pour tests DDV	800	200	1600	400	800	200

**Tab. 3.3.** Tableau récapitulatif des luminances initiales que doivent présenter chaque dispositif selon ses spécificités. On différenciera les valeurs utilisées pour les spécifications clients de celles utilisées réellement pour les tests de DDV.

La luminance que l'on a identifiée comme référence est la luminance de fonctionnement nominal d'un MD, donc avec CF, soit à 125 Cd/m<sup>2</sup>. On utilisera alors un coefficient de 4 pour les MD sans CF, provenant simplement du fait de notre arrangement pixel (4 sous-pixels carrés de taille identique). Puis, pour les TEMA, partant du principe que les sites matricés sont équivalents aux MD dans leur structure, on appliquera un coefficient de 2 entre les matrices et les diodes TEMA, provenant uniquement de leur différence de surface émissive. Et enfin, concernant les spécifications clients et les spécifications des tests, il s'agit là simplement d'un coefficient accélérateur servant à accélérer l'acquisition des résultats de DDV. Une augmentation du stress initial en courant entraîne effectivement une dégradation accrue du dispositif réduisant ainsi sa durée de vie. La partie 2.5.1 du chapitre 2 consacrée au coefficient d'accélération en luminance initiale détaille les calculs à effectuer pour recalculer la DDV correspondant à une spécification client en fonction d'un résultat de DDV expérimental, i.e. provenant d'une luminance initiale différente. Nous avons donc choisi d'utiliser pour toutes nos expériences de vieillissement un coefficient accélérateur égal à 1,6. Ceci entraîne une accélération des phénomènes de dégradation mais n'en n'engendre à priori

aucun autre qui pourraient fausser les résultats. Une dégradation accrue due à une trop forte température peut en effet être envisagée si le courant est trop important dans le dispositif.

La rapidité d'obtention des résultats de durée de vie est un point relativement important également. Nous avons déjà expliqué comment en augmentant la luminance initiale on pouvait accélérer le test de DDV et nous avons également montré que l'on était capable grâce au modèle SED (cf. partie 2.1 du chapitre 2) de 'prévoir' la décroissance de la luminance avec une bonne certitude. Ainsi nous avons choisi pour caractériser la DDV de nos dispositifs de s'intéresser aux résultats du test de vieillissement après seulement 300 heures (soit un peu moins que deux semaines). Deux paramètres seront donc nécessaires (et suffisants) pour qualifier la tenue en vieillissement de nos dispositifs : la décroissance de luminance et l'augmentation de tension après 300 heures.

## 7. Conclusion chapitre 3

Nous avons décrit dans ce chapitre l'ensemble des procédés mis en œuvre pour fabriquer les microdisplays vidéo. De la sous-traitance de l'anode pixellisée à la découpe et au report des micro-écrans sur PCB, en passant bien-sûr par le dépôt des matériaux organiques, tout le processus de réalisation des microdisplays OLED a été détaillé ici. Nous avons également explicité et décrit les différentes structures d'étude, des TEMA aux structures simplifiées, que nous allons étudier plus en détail par la suite. Et nous avons aussi décrit dans la dernière section de ce chapitre les différents moyens de caractérisation électro-optique, visuelle mais également en vieillissement de ces dispositifs. Ainsi, le 4<sup>ème</sup> chapitre sera consacré spécifiquement à l'optimisation des microdisplays OLED où l'on portera une attention particulière à l'amélioration des performances en vieillissement. Plusieurs voies d'amélioration seront testées et optimisées d'abord sur TEMA ou dispositifs simplifiés avant d'être appliquées aux microdisplays.

## 8. Références chapitre 3

- [1]. EP1411562 (A1), ENCAPSULATION OF TOP-EMITTING OLED PANELS (2004)
- [2]. J.-S. PARK, H. CHAE, H. K. CHUNG, S. I. LEE, SEMICON. SCI. TECHNOL. 26, 034001 (2011)
- [3]. Z. WU ET AL, THIN SOLID FILMS 517, 3382-3384 (2009)
- [4]. S. L. M. VAN MENSFOORT ET AL, ORGANIC ELECTRONICS 11, 1408-1413 (2010)

# CHAPITRE 4

---

## *A*mélioration de la Durée de Vie des

### *Microdisplays OLED*

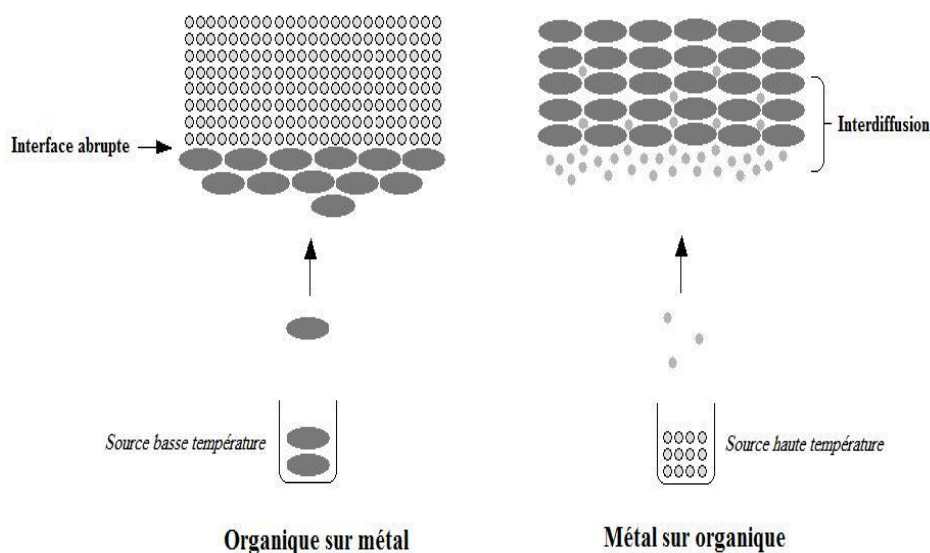
Nous avons vu au chapitre précédent le détail des procédés de fabrication d'un microdisplay et nous avons également passé en revue les différentes structures simplifiées que nous allons ici étudier en détails afin de comprendre les mécanismes de dégradation opérant dans les microdisplays OLED. Plusieurs voies seront suivies, de l'optimisation des électrodes à l'optimisation des émetteurs, en passant par l'amélioration des interfaces M-O. Afin d'étayer, de compléter mais également de vérifier les différents résultats alors obtenus, un plan d'expérience a été développé et sera analysé. Il servira notamment à définir les liens existant entre les différents paramètres de la structure, épaisseurs et dopages réalisés, et les performances initiales mais aussi en durée de vie des dispositifs. Finalement, une étude par spectroscopie d'impédance a également été initiée afin de sonder les potentiels problèmes capacitifs de nos dispositifs. Cette technique de caractérisation est en effet de plus en plus

utilisée dans le domaine de l'électronique organique et représente aujourd'hui un outil majeur dans la compréhension des phénomènes de dégradation des OLED.

## 1. Amélioration des contacts aux électrodes

Les mécanismes physiques opérant aux interfaces M-O ont été étudiés au chapitre 1 et les mécanismes de dégradation intrinsèque propres aux électrodes, au paragraphe 1.2 du chapitre 2. Cette première section est destinée à présenter les résultats de différentes études visant à améliorer les électrodes des microdisplays. En premier lieu, une étude sur les traitements de surface de l'anode sera faite, ensuite nous discuterons les différents critères nécessaires à l'obtention d'une cathode adaptée à notre structure et finalement nous présenterons différents travaux effectués pour optimiser les interfaces aux électrodes ainsi que l'injection des porteurs dans les dispositifs.

Afin de justifier les différentes études effectuées sur l'optimisation des électrodes et de leur interface avec les matériaux organiques, il est important de comprendre les différences existant entre l'interface M-O de l'anode et celle de la cathode. L'ordre de dépôt, métal sur organique ou organique sur métal, s'avère être un critère très important en termes de morphologie pour les dépôts [1] : la figure 4.1 ci-dessous est une illustration de ces deux cas.



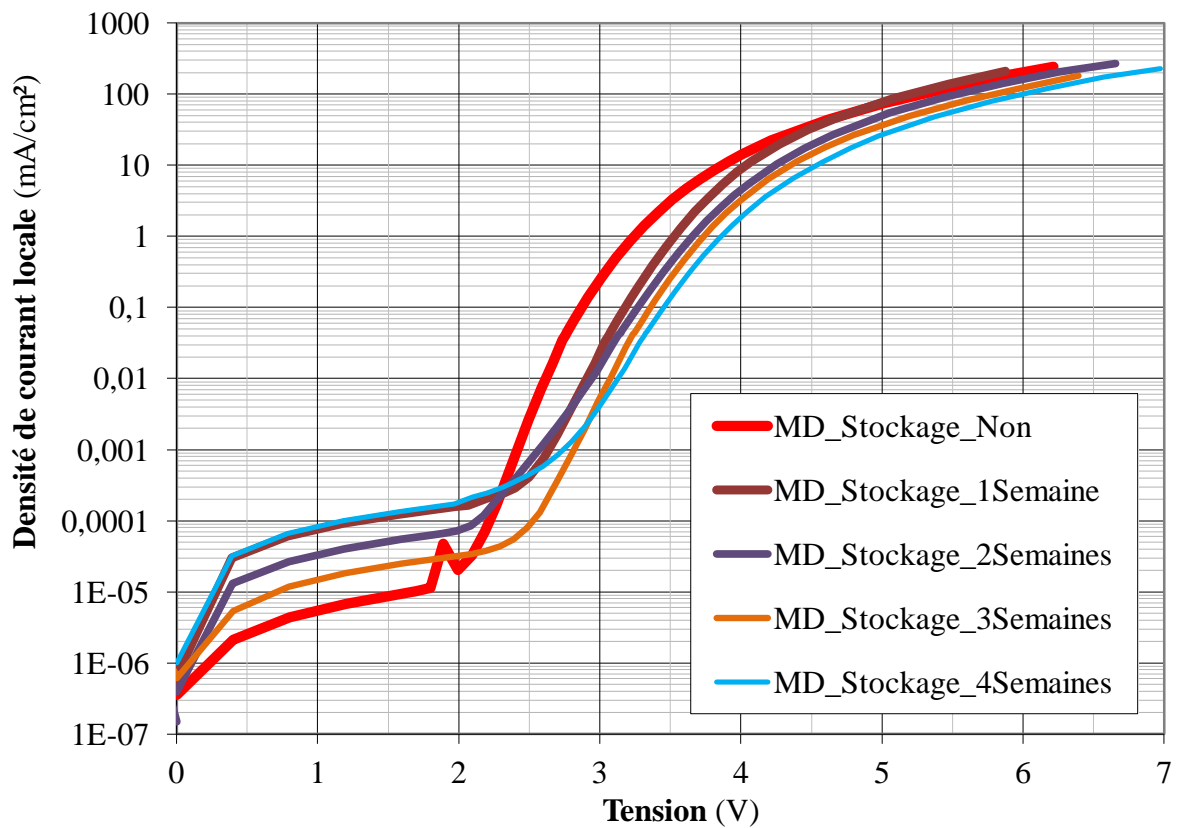
**Fig. 4.1.** Schéma de principe présentant le dépôt par évaporation sous vide d'un matériau organique à base de petites molécules sur un métal (à gauche) et l'évaporation sous vide d'un métal sur un matériau organique.

Les matériaux organiques de type petites molécules sont effectivement des matériaux plutôt meubles liés entre eux par des liaisons faibles de type van der Waals. Lorsqu'ils sont évaporés sur un métal, l'interface résultante est généralement très abrupte et nette (Fig. 4.1, gauche). Des réactions chimiques peuvent intervenir mais uniquement entre les quelques premières couches organiques en contact et le métal, avec un potentiel d'interdiffusion relativement faible. Cependant, lorsqu'il s'agit d'un métal évaporé sous vide sur un organique, l'énergie cinétique des atomes métalliques arrivant sur le substrat est telle qu'une forte interpénétration de ceux-ci avec les molécules organiques s'opère sur plusieurs nanomètres (Fig. 4.1, droite). Du fait de cette forte interdiffusion, la présence de réactions chimiques est généralement élevée. On comprend alors que l'ordre de dépôt joue un rôle fondamental dans la morphologie des interfaces métal-organiques, déterminant donc aussi grandement leur comportement électrique. Des problèmes d'adhérence dus à une interface abrupte dans un cas peuvent engendrer des problèmes d'injection électrique et des tensions d'alimentation anormalement élevées ; dans un second cas, la diffusion des atomes métalliques au sein des couches organiques peut entraîner le quenching des photons et donc une chute de l'efficacité lumineuse du dispositif.

## 1.1. Traitement de surface de l'anode

L'anode utilisée pour la réalisation des microdisplays OLED est une anode en AlCu recouverte d'une fine couche de nitrure de titane (TiN) d'une dizaine de nanomètres et matricée à la taille des sous-pixels. Nous allons donc étudier ici les performances d'une OLED blanche standard déposée sur une cette anode en fonction de différents traitements plasma appliqués au préalable. Cette étude a pour origine une constatation quant aux performances des dispositifs en fonction du temps d'attente des wafers avec l'anode non recouverte (le dépôt de l'anode n'est pas réalisé par Microoled mais chez le fondeur Altis). Les wafers sur lesquels ces anodes sont déposées sont processés par lot de 25 et ils ne peuvent donc pas tous recevoir le dépôt OLED en même temps dès leur arrivée à Microoled. Aussi nous avons constaté, entre le premier et le dernier wafer processé, malgré leur stockage sous atmosphère contrôlée en salle blanche, que des différences non négligeables des performances électriques initiales pouvaient exister. La figure 4.2 ci-dessous montre en effet que sur un même lot d'anodes, pour un même empilement blanc déposé, les tensions de fonctionnement

des diodes peuvent être décalées de près d'un volt en fonction de leur temps d'attente en stockage.



**Fig. 4.2.** Caractéristiques densité de courant-tension (J-V) de 5 microdisplays OLED dont les anodes appartiennent à un même lot fournisseur mais traitées à différents moments sur une période totale de plusieurs semaines. Le premier dispositif (en rouge épais) a vu le dépôt complet sur anode dès réception des wafers alors que le dernier (en bleu fin) a été traité après un mois de stockage.

Une étude XPS a été réalisée afin de déterminer la composition chimique en surface de l'anode en AlCu. Une des premières conclusions fut la présence en surface de différents oxydes et oxy-nitrides de Ti, en plus du TiN attendu. Une étude plus poussée des différentes contributions de chacune de ces espèces a finalement permis de montrer que la couche superficielle de TiN était effectivement fortement oxydée et vraisemblablement recouverte d'une fine couche de  $TiO_xN_y$  (Tab.4.1).



N 1s (concentration relative en %)				Ti 2p (concentration relative en %)		
-N (396eV)	-NO <sub>x</sub> (396.8eV)	-NO <sub>x</sub> (398.5eV)	-NO <sub>x</sub> (400.2eV)	TiN	TiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	TiO <sub>2</sub>
26.48	<b>56.77</b>	5.69	11.06	16.92	<b>44.7</b>	38.38

**Tab. 4.1.** Tableau comparatif représentant les contributions des différentes espèces chimiques détectées en surface de l'anode d'AlCu par la technique XPS. L'étude complète réalisée par la société Physical Electronics est disponible en *Annexe 1*.

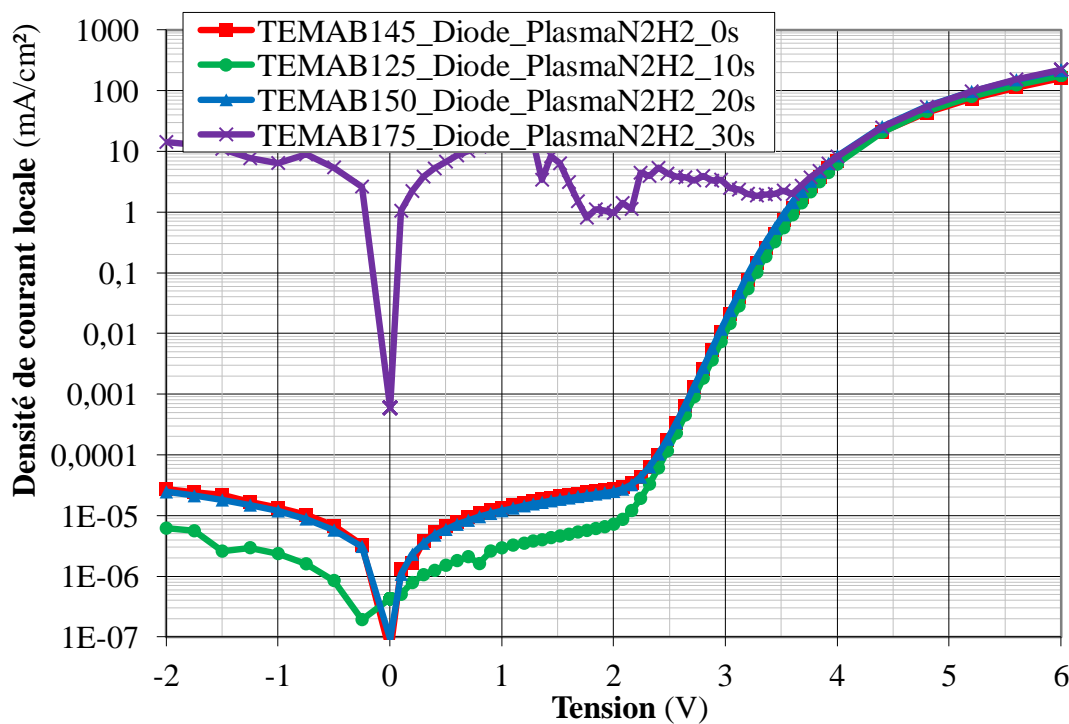
Cette oxydation, même partielle, de la surface du TiN et la présence d'éventuels contaminants organiques sont autant de causes possibles expliquant les mauvaises caractéristiques électriques observés sur les microdisplays et peuvent également expliquer la chute de leurs performances au cours du temps d'attente avant dépôt OLED. Ainsi nous avons choisi pour cette étude d'évaluer l'impact de différents nettoyages sur la surface du TiN, tant au niveau des caractéristiques électriques initiales qu'au niveau de la tenue en vieillissement.

L'étude se compose de deux parties. D'abord nous allons étudier l'influence d'un plasma de gravure de type N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, notamment sur les performances en vieillissement des microdisplays. Ensuite, nous étudierons l'influence d'un plasma de nettoyage à l'argon, très étudié déjà pour le traitement surfacique de l'ITO (même si le plasma oxygène reste la référence), qui permettra notamment de palier aux problèmes de vieillissement en stockage de ces plaques avant dépôt OLED.

### 1.1.1. Influence du traitement plasma N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

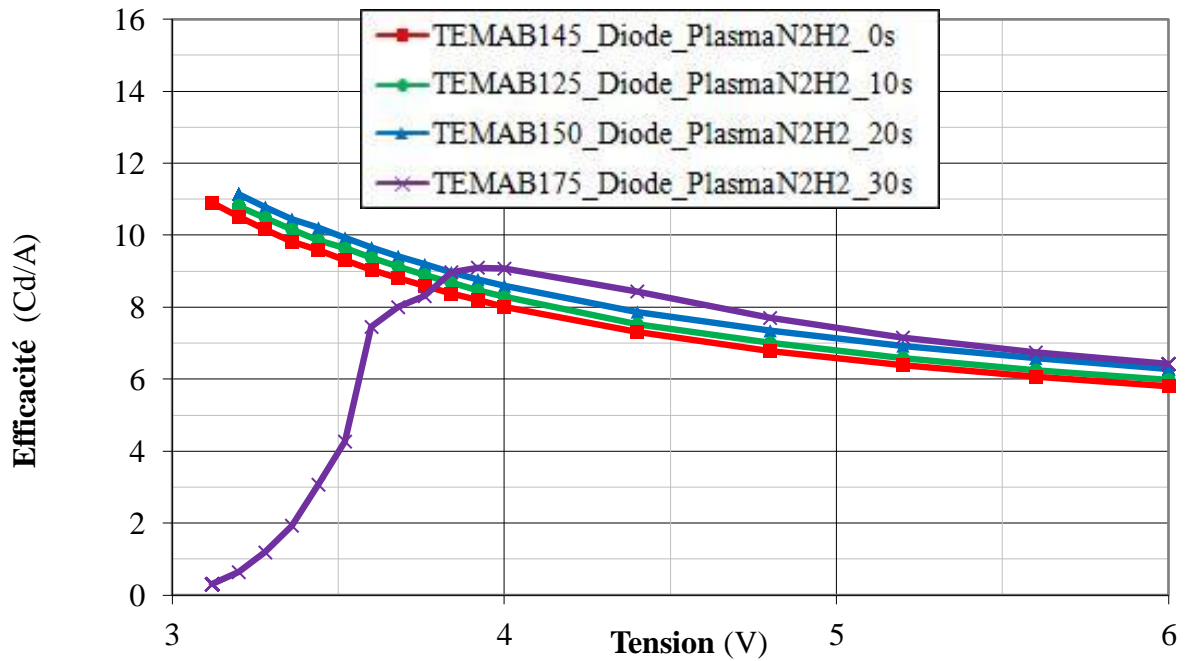
La couche de TiN est donc déposée par sputtering directement chez le fondeur Altis. Suite aux observations faites sur l'oxydation surfacique de ce nitrure, un procédé de gravure légère par plasma N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> a été développé afin d'éliminer les potentiels résidus d'oxyde surfacique. Nous avons alors surtout remarqué lors de cette étude que le plasma N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> venait graver significativement la résine présente entre chaque pixel. Ainsi, en fonction du temps de plasma appliqué sur le wafer, l'ouverture de chaque pixel, i.e. la surface réellement émissive délimitée par les bords de la résine isolante, varie. L'étude a été réalisée sur wafer R&D TEMA. Ainsi, nous avons étudié l'influence de la gravure N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> sur des matrices ainsi que sur

des diodes. La puissance du plasma gardée constante pour tous les tests, seul le temps de la gravure a été étudié : 0, 10, 20 et 30s furent testés. Les performances électriques initiales (Fig. 4.3 et 4.4 pour les diodes et Fig.4.5 et 4.6 pour les matrices) ont été analysées systématiquement sur une diode et une matrice de chaque échantillon, excepté pour les matrices ayant reçu les 30s de traitement. En effet, 30s de plasma a engendré de trop forts courants de fuite dans la diode et aucune donnée n'a donc pu être exploitée correctement. Des études par microscopie optique (Fig. 4.7) et par microscopie électronique à balayage (MEB<sup>14</sup>) (Fig. 4.8) ont alors été menées afin d'observer les effets de cette gravure plasma sur l'état de la résine délimitant les pixels. Finalement, nous avons tenté d'évaluer le potentiel gain en DDV puis nous avons comparé ces estimations avec les tests réels de vieillissement effectués sur ces trois échantillons (Tab. 4.2).

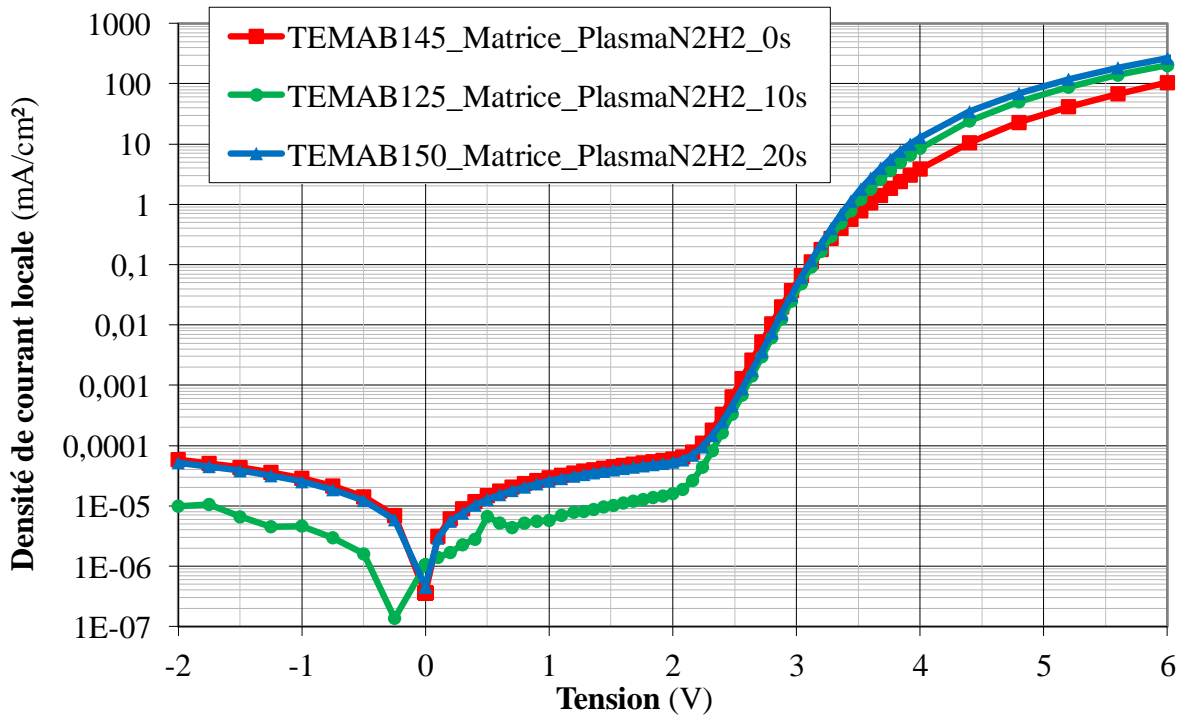


**Fig. 4.3.** Caractéristiques densité de courant-tension (J-V) de 3 diodes ayant reçues trois traitements anodiques différents : pas de traitement (courbe carrés rouges), 10s de gravure N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (courbe ronds verts), 20s de gravure N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (courbe triangles bleus) et 30s de gravure N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (courbe croix violettes).

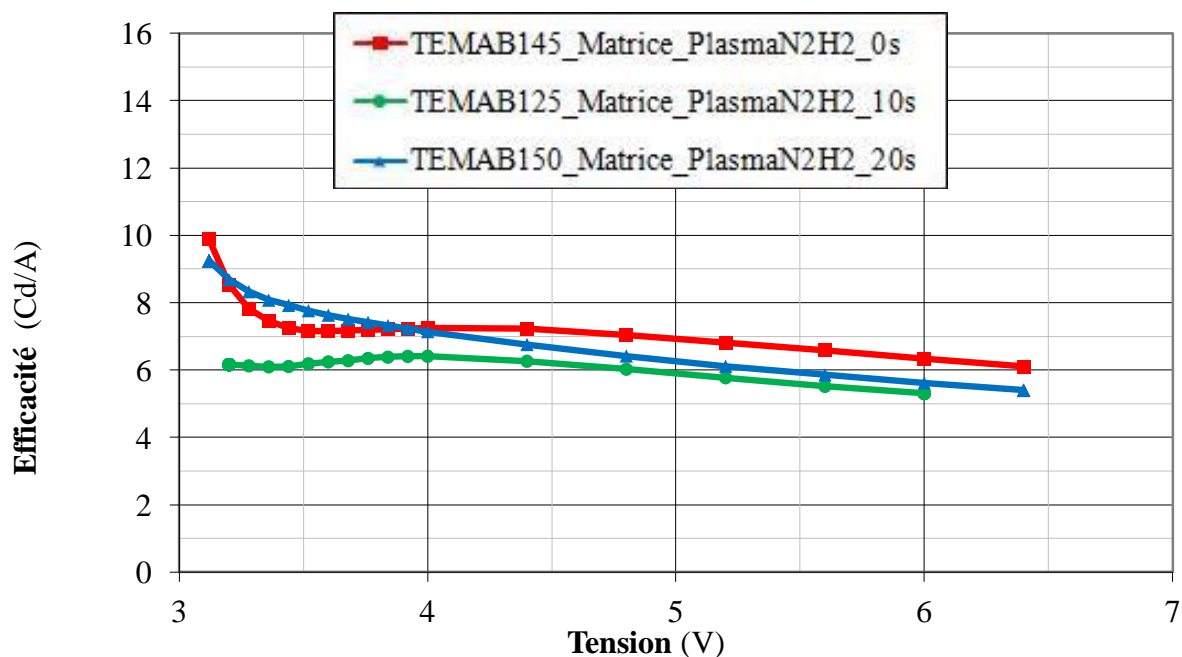
<sup>14</sup> **MEB** (pour Microscopie Electronique à Balayage) ou SEM (pour *Scanning Electron Microscopy* en anglais) est une technique de caractérisation physique des matériaux consistant à balayer une surface à l'aide d'un faisceau d'électrons portés à une certaine énergie puis à analyser l'énergie des électrons (voire des rayons X) réfléchis à l'aide de différents détecteurs.



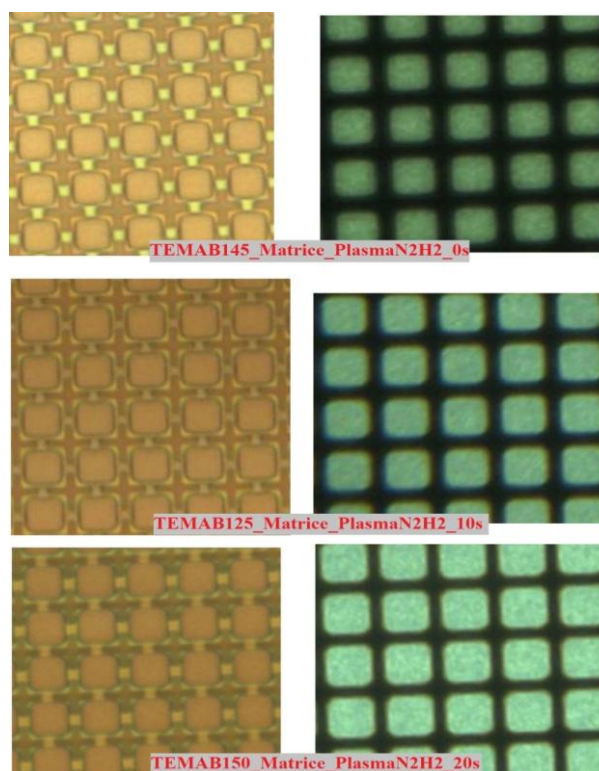
**Fig. 4.4.** Caractéristiques efficacité lumineuse-tension de 3 diodes ayant reçues trois traitements anodiques différents : pas de traitement (courbe carrés rouges), 10s de gravure  $N_2H_2$  (courbe ronds verts), 20s de gravure  $N_2H_2$  (courbe triangles bleus) et 30s de gravure  $N_2H_2$  (courbe croix violettes).



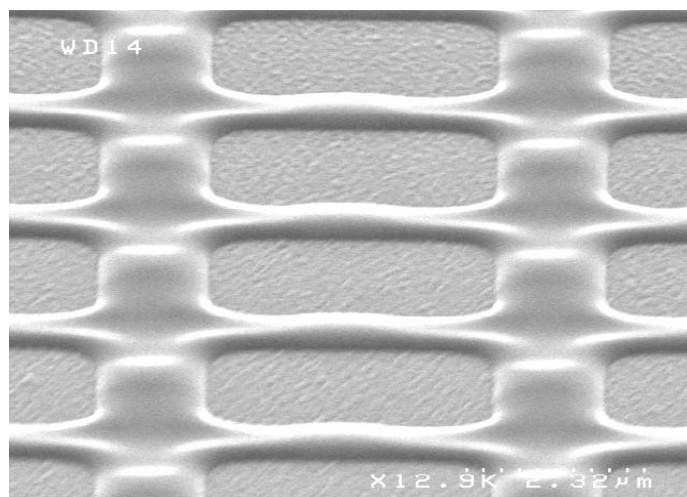
**Fig. 4.5.** Caractéristiques densité de courant-tension (J-V) de 3 matrices ayant reçues trois traitements anodiques différents : pas de traitement (courbe carrés rouges), 10s de gravure  $N_2H_2$  (courbe ronds verts) et 20s de gravure  $N_2H_2$  (courbe triangles bleus).



**Fig. 4.6.** Caractéristiques efficacité lumineuse-tension (graphique du bas) de 3 matrices ayant reçues trois traitements anodiques différents : pas de traitement (courbe carrés rouges), 10s de gravure  $N_2H_2$  (courbe ronds verts) et 20s de gravure  $N_2H_2$  (courbe triangles bleus).



**Fig. 4.7.** Images obtenues par microscopie optique, zoomées (x100), de 3 matrices ayant vu des temps de traitements  $N_2H_2$  différents. Les images de gauche représentent les pixels éteints et l'image est obtenue par réflexion d'une lumière envoyée sur l'échantillon. Les images de droite représentent les mêmes pixels mais allumés.



**Fig. 4.8.** Images MEB tiltée de la surface d'une matrice ayant reçue 20s de traitement plasma  $N_2H_2$ .

# TEMA	Temps de plasma $N_2H_2$ (secondes)	OAR (estimées par les densités de courant)	Eff matrice (%) (rapportée à Eff diode)	J locale (mA/cm <sup>2</sup> ) (pour $L_{matrice}=10$ $00\text{ Cd/m}^2$ )	Impact théorique sur DDV	DDV mesurée (hrs) ( $L_0=1000$ $Cd/m^2$ )
<b>B145</b>	0	<b>0.28</b>	97	50 (x1.66)	x0.42	<b>920</b> (x0.45)
<b>B125</b> (Réf.)	10	<b>0.55</b>	87	30 (x1)	x1	<b>2050</b> (réf.)
<b>B150</b>	<b>20</b>	<b>0.62</b>	<b>95</b>	<b>24</b> (x0.8)	<b>x1.45</b>	<b>2460</b> (x1.2)
<b>B174</b>	30	<b>Présence de forts courants de fuite</b>				

**Tab. 4.2.** Tableau récapitulatif des différents paramètres extraits des caractéristiques initiales des différents échantillons en fonction du temps de traitement  $N_2H_2$  avec estimation finale du gain théorique en DDV et valeurs mesurées expérimentalement.

D'abord on remarque que les caractéristiques électro-optiques initiales des diodes s'avèrent très similaires en fonction du temps de traitement plasma  $N_2H_2$  et même sans traitement du tout. Les caractéristiques J-V (Fig. 4.3) et Eff-V (Fig. 4.4) sont en effet toutes très semblables au-delà de 3,5V. La différence de courant à plus basse tension observée pour la diode avec 10s de traitement n'est pas significative car à des courants aussi faibles, les conditions

d'éclairement au moment de la mesure ainsi que l'appareil de mesure même sont autant de facteurs fluctuant pouvant influencer ces faibles courants. Par contre, on remarque qu'à partir de 30s de traitement, des courants de fuite apparaissent dans la diode et le comportement électrique devient alors critique. Les basses valeurs d'efficacité à faibles tensions sont également la preuve qu'une partie du courant ne participe pas à l'émission de lumière. On en déduit donc que le temps de traitement n'agit pas significativement sur les performances initiales des diodes, tant que l'on reste à une durée de traitement inférieure à 30s.

Les matrices ayant subi les mêmes traitements montrent quant à elles des différences notables (Fig. 4.5 et 4.6). Plus le traitement plasma  $N_2H_2$  est long, plus le courant dans la matrice est élevé. Ainsi, supposant que le comportement électrique d'un pixel est équivalent au comportement électrique d'une diode, cette augmentation de courant traversant la diode ne peut être due à un changement électrique induit par le plasma mais est attribuée à l'augmentation de la surface active de chaque pixel. En effet, les images de la figure 4.6 obtenues par microscopie optique montrent clairement une diminution de la surface d'émission délimitée par la résine (i.e. la surface active). Cette surface active recouvre quasiment l'intégralité de l'anode dans le cas d'un traitement long de 20s. Une étude plus poussée par MEB a alors été réalisée et l'augmentation de la surface active des pixels en fonction du temps de traitement a ainsi pu être vérifiée et mesurée précisément. On a notamment vérifié, grâce à une vue MEB tiltée représentée sur la figure 4.8, que pour un traitement long de 20s la résine restant entre les pixels était suffisante.

Nous avons donc grâce à ces observations tenté d'estimer le potentiel gain en DDV que l'on pourrait obtenir en augmentant de cette façon la surface émissive des pixels de nos micro-écrans (cf. Tab. 4.2). Nous avons d'abord estimé les ouvertures efficaces (OAR en anglais pour *Original Aspect Ratio*) de chaque pixel en utilisant les densités de courant. Cet OAR est égal à 1 pour les diodes et si l'on fait l'hypothèse que le comportement électrique d'un pixel est équivalent à celui d'une diode, on peut alors remonter à la surface réellement émissive de chaque matrice en fonction du temps de la gravure  $N_2H_2$ . On peut alors en déduire l'efficacité des matrices relativement à celle des diodes et ainsi calculer la densité de courant locale nécessaire pour obtenir une luminance matrice donnée (1000Cd/m<sup>2</sup> a été choisi car il s'agit de notre standard pour les tests de DDV). Finalement, utilisant le coefficient d'accélération expérimentalement déterminé dans la section 2.5.1 du chapitre 2, on peut en déduire le gain théorique approximatif en DDV (cf. Tab. 4.2). Nous avons alors étudié le comportement réel

en vieillissement de ces trois échantillons afin de vérifier ces paramètres théoriques. Le traitement de 10s est pris comme référence. Les résultats de ces tests en DDV sont représentés dans la dernière colonne du tableau 4.2. On constate alors que les résultats expérimentaux sont assez proches de ceux calculés théoriquement par les densités de courant. De plus, on montre que la DDV est effectivement augmentée d'environ 20% lorsque l'on double le temps de traitement plasma  $N_2H_2$ , de 10s à 20s.

L'étude électrique nous a donc montré que plus le temps de gravure est long, plus le courant traversant la matrice est important. Par comparaison des caractéristiques électro-optiques initiales des diodes et des matrices, on en a conclu que cette augmentation de courant injecté ne pouvait être due qu'à une augmentation de l'ouverture des pixels. En effet, les études par microscopie (optique et électronique) montrent clairement que la résine entre les pixels est d'autant plus gravée que le temps du plasma  $N_2H_2$  est long. En outre, nous avons constaté, cette fois électriquement, que 30s de traitement plasma devenait critique pour le bon fonctionnement électrique de la diode : les échantillons présentent en effet des courants de fuite inacceptables pour un microdisplay. Finalement, il s'avère que les résultats expérimentaux en DDV sont relativement conformes aux résultats théoriques calculés par les densités de courant, bien que légèrement inférieurs, montrant ainsi un gain d'environ 20% pour la durée de vie grâce à un traitement plasma  $N_2H_2$  de 20s au lieu de 10s.

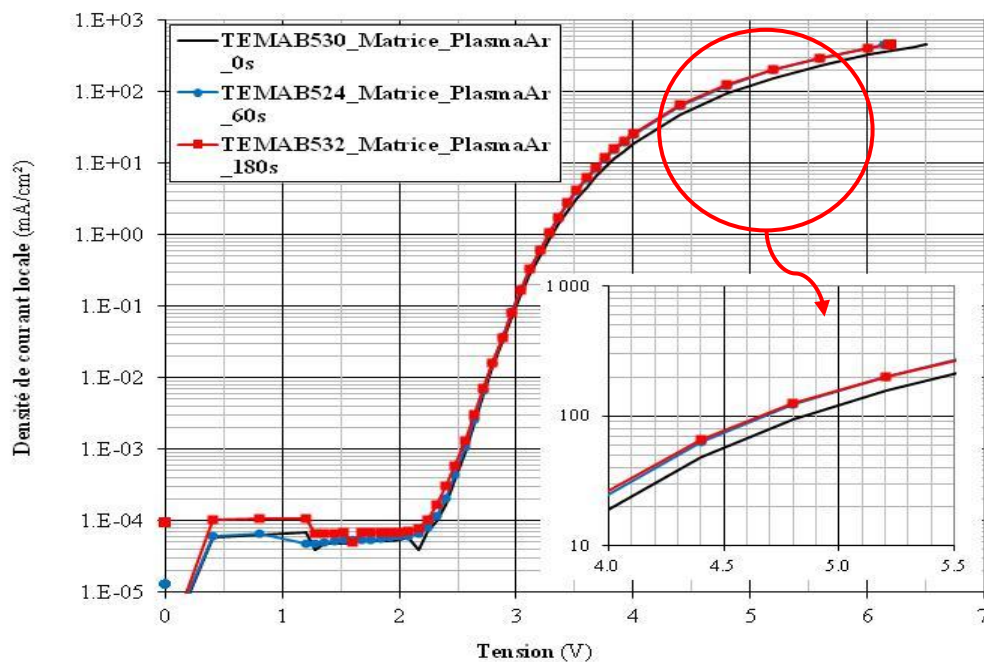
Le traitement plasma  $N_2H_2$  apparaît très utile pour l'augmentation en durée de vie qu'il permet mais cette amélioration est surtout d'ordre structural et il n'a pas été prouvé ici que ce type de plasma avait un véritable effet quant à l'oxyde présent en surface tu TiN. Nous allons ainsi dans la prochaine section nous intéresser à deux traitements plasma pouvant jouer un rôle dans le nettoyage de cette potentielle contamination organique responsable des variations constatées.

### 1.1.2. Influence du traitement plasma Ar

Le traitement par plasma Ar est souvent utilisé pour nettoyer et passiver des surfaces métalliques. Ce plasma doux n'engendre à priori aucune gravure de métal, ni de résine et est connu pour éliminer les contaminations organiques et réduire la rugosité éventuelle de l'anode métallique [2]. Il a déjà montré de bons résultats pour la préparation de surface des anodes en ITO des BEOLED. La référence en termes de nettoyage surfacique de l'ITO reste cependant

le plasma oxygène mais celui-ci ne peut pas être utilisé dans notre cas sur l'anode en TiN qui s'oxyderait très probablement. Ainsi, nous avons analysé l'impact de ce traitement Ar non oxydant sur la préparation de notre anode en TiN et avons fait varier le temps de traitement afin d'obtenir un dépôt organique de qualité présentant les meilleures caractéristiques électro-optiques. Les performances initiales ainsi que la tenue en vieillissement ont été testées. Ce traitement plasma a l'avantage (contrairement au plasma  $N_2H_2$  discuté précédemment) d'être réalisé directement dans le cluster de dépôt de Microoled, permettant ainsi d'enchaîner directement le dépôt des matériaux organiques (i.e. pas de remise à l'air).

Le plasma Ar est donc réalisé en tout début de process dans une chambre dédiée du cluster de dépôt. La puissance choisie comme standard pour ce plasma est de 75W. Seule la durée de ce traitement est ici étudiée. Trois wafers ont donc été réalisés, variant ainsi le temps de traitement entre 0s, 60s et 180s. Les caractéristiques électro-optiques de ces trois échantillons sont représentées ci-dessous sur la figure 4.9. Une étude en vieillissement a également été réalisée et les résultats sont compilés dans le tableau 4.3.

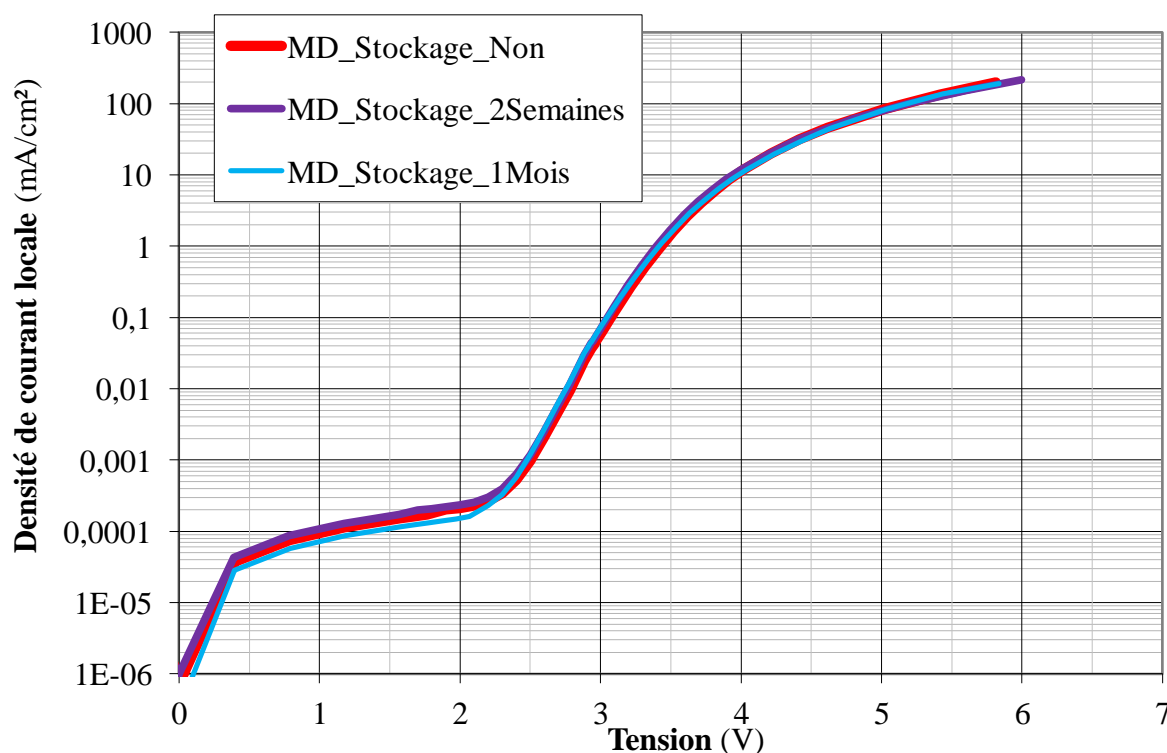


**Fig. 4.9.** Caractéristiques J-V de 3 matrices TEMA ayant reçu des traitements de surface par plasma Ar différents. 0 (courbe noire), 60 (courbe ronds bleus) et 180s (courbe carrés rouges) de traitement sont ici représentés et un agrandissement de ces courbes entre 4 et 6V montre en bas à droite de la figure le décalage en tension des courbes ayant vu un traitement plasma Ar.



# TEMA	Temps de plasma Ar (secondes)	Perte en luminance après 300h (% de $L_0=800 \text{ Cd/m}^2$ )	Dérive en tension après 300h (V)
B530	0	17.5	0.35
B524	60	18	0.3
B532	180	17	0.3

**Tab. 4.3.** Résultats des tests en vieillissement effectués sur 3 TEMA ayant reçu des temps de traitements plasma différents (0, 60 et 180s). La décroissance en luminance ainsi que la dérive en tension sont enregistrés pour les trois TEMA alimentés en courant constant.



**Fig. 4.10.** Caractéristiques J-V de 5 microdisplays OLED dont les anodes appartiennent à un même lot fournisseur mais processées à différents moment sur une période totale de plusieurs semaines. Toutes ont cependant reçu un plasma Ar de 60s avant le dépôt des organiques effectué sans rupture de vide.

On remarque sur les caractéristiques J-V de ces trois plaques TEMA (Fig. 4.9) une légère mais néanmoins notable différence de courant injecté lorsqu'un plasma Ar est appliqué préalablement sur l'anode en TiN. Cependant entre 60 et 180s de traitement, aucune

différence notable n'est visible : les courbes se superposent. L'hypothèse d'une gravure du TiN par le plasma Ar est ainsi peu probable car sinon on devrait également observer une différence très visible d'injection entre les courbes à 60 et 180s. De plus, aucune étude sur une telle gravure induite par plasma Ar n'est en effet reportée dans la littérature à notre connaissance. Une diminution d'environ 0.2V est observée pour une densité de courant de 100 mA/cm<sup>2</sup> (cf. zoom en bas à droite de la figure 4.9) lorsqu'un plasma Ar est effectué (60 ou 180s). La courbe J-V des échantillons ayant subi un plasma Ar étant plus redressée, ceci pourrait s'interpréter par un effet de nettoyage de la surface de l'anode par le plasma.

En termes de dégradation, les résultats des tests de vieillissement après 300 heures (cf. tableau 4.3) n'indiquent pas de réelles améliorations : la décroissance de luminance est quasiment identique avec ou sans plasma, seule une légère diminution de la dérive en tension d'environ 0.05V est observée sur les plaques ayant vu le plasma. Cela traduit probablement une amélioration de l'injection des trous grâce à un contact anodique optimisé. Des études [3] ont d'ailleurs prouvé déjà l'intérêt d'un tel plasma dans le nettoyage et la préparation d'anode avant dépôt organique.

L'intérêt de ce plasma en termes de nettoyage surfacique se justifie cependant par la figure 4.10. En effet, à défaut d'améliorer notablement les caractéristiques initiales voire la durée de vie des dispositifs, le plasma Ar a un effet sur la reproductibilité des performances du dépôt OLED sur notre anode. En effet, les caractéristiques J-V de la figure 4.10 proviennent de différents wafer d'un même lot fournisseur où chacun a attendu un temps différent en stockage avant dépôt des matériaux organiques. Ils ont cependant tous subi un plasma Ar de 60s précédant le dépôt des organiques et sans rupture de vide. Comparées aux caractéristiques de la figure 4.2, on remarque une moindre dispersion quant aux caractéristiques initiales.

Ces deux études ont ainsi permis de définir un procédé de nettoyage de l'anode pour la réalisation des microdisplays OLED. Ainsi, une gravure par plasma N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> est désormais systématiquement effectuée sur chaque anode en TiN chez notre fournisseur-fondeur Altis. Ensuite, chaque anode est nettoyée à l'aide d'un plasma Ar pendant 60s dans le cluster de Microoled. Ces deux traitements surfaciques seront appliqués à tous les dispositifs que nous traiterons dans la suite de ce manuscrit.

## 1.2. Optimisation de la cathode supérieure

Comme discuté au début de cette section, l'interface M-O présente à la cathode est fondamentalement différente de celle à l'anode. Sa morphologie, du fait de l'ordre de dépôt 'métal sur organique' (cf. Fig. 4.1), est très différente : d'un point de vue structural, cette interface est généralement moins faible et résiste mieux aux contraintes physiques ; d'un point de vue électrique, les phénomènes d'interdiffusion ne posent en général pas beaucoup de problèmes et peuvent même être bénéfiques électriquement pour l'injection des porteurs négatifs ; d'un point de vue optique cependant l'obtention d'une interface de qualité est indispensable pour une bonne extraction lumineuse. Nous avons donc mené une étude visant à améliorer les propriétés de transmittance de la cathode tout en conservant une bonne injection des charges, de façon à assurer une efficacité lumineuse optimale et par voie de conséquence améliorer la tenue en vieillissement des microdisplays.

Trois types de cathode furent testés sur un même empilement blanc. D'abord une cathode bicouche Ca/Ag (cathode 2, Fig.4.11) puis une cathode tricouche Ag/SiO/Ag (cathode 3, Fig. 4.11), et enfin à titre de comparaison une cathode simple couche composée uniquement d'Ag (cathode 1, Fig. 4.11).

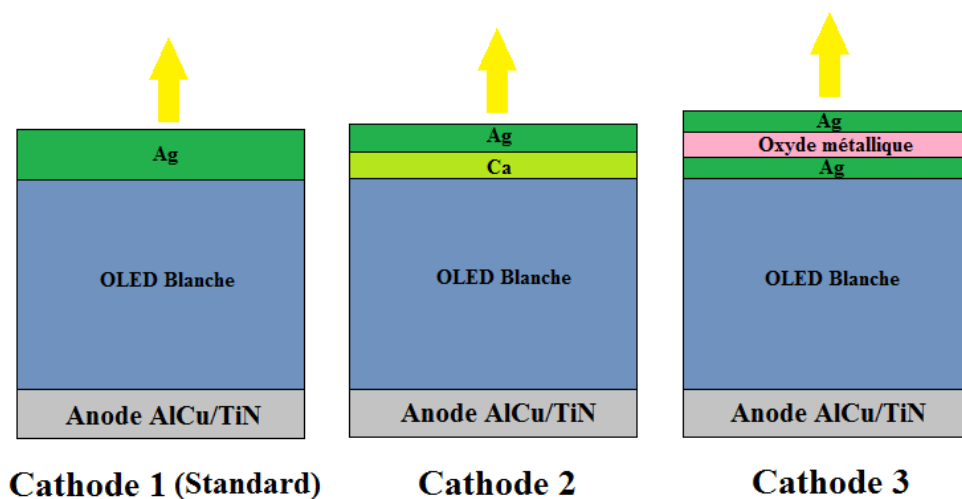
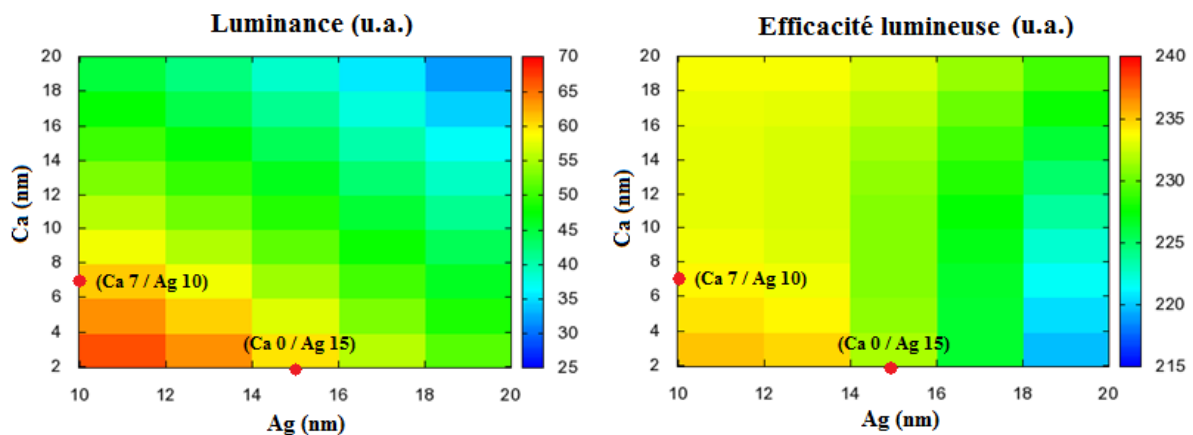


Fig. 4.11. Représentation schématique des trois structures cathodiques étudiées.

### 1.2.1. Cathode monocouche contre cathode bicouche

De nombreux travaux portant sur la réalisation de TEOLED à cathodes bicouches ont déjà été reportés et notamment sur des cathodes comportant du Ca [4]. Le Ca est un métal très réactif et ne peut donc pas être déposé tout au-dessus de l'empilement de la TEOLED. Il a cependant été montré par Anderson et al que si cette couche de Ca était recouverte d'un autre métal (par exemple de l'Ag), la transmittance du complexe cathodique bicouche ainsi réalisé (Ca/Ag) était significativement plus grande [5]. Cet argument est d'ailleurs très intéressant car une simple réduction de la couche d'argent ne peut pas toujours suffire à augmenter la transmittance de la cathode monocouche. En effet, nous avons constaté qu'en-dessous de 10nm, la couche d'Ag déposée n'est plus totalement uniforme et peut potentiellement dégrader le contact électrique.

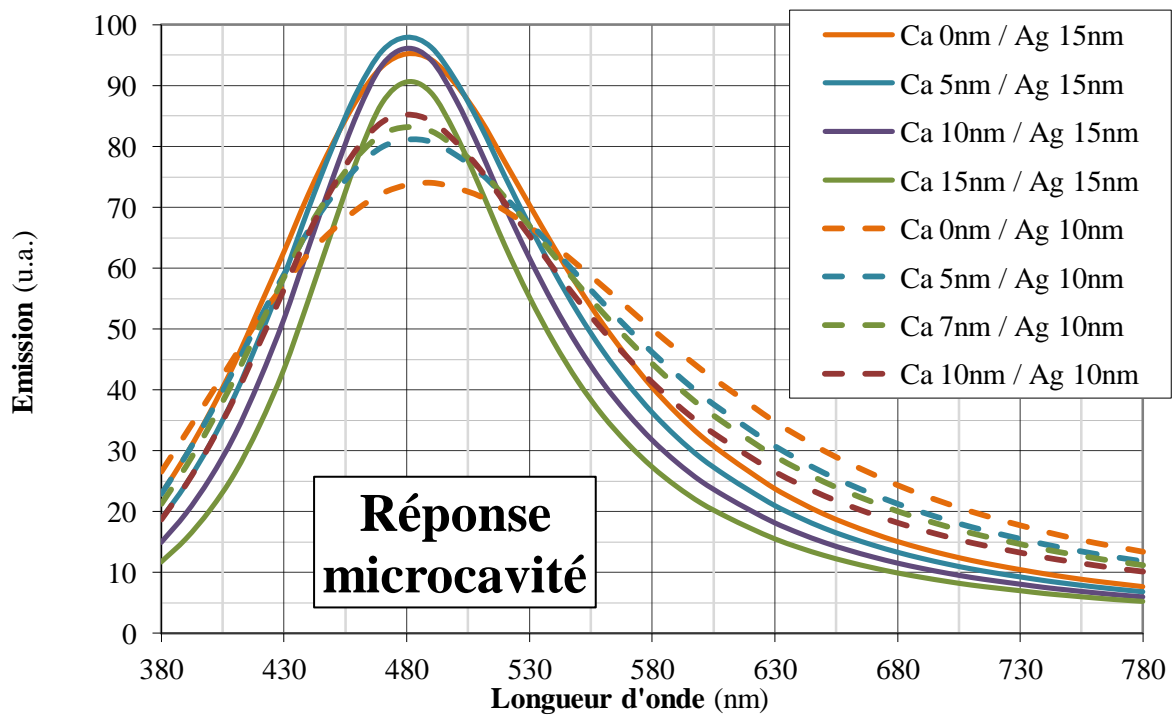
Ainsi nous avons mené nos propres travaux de simulation optique afin de déterminer dans un premier temps une cathode bicouche optimale pour nos OLED. La figure 4.12 ci-dessous est une simulation effectuée grâce au logiciel SETFOS qui montre, pour un même empilement OLED, la luminance émise par la structure ainsi qu'une estimation de l'efficacité lumineuse en fonction des épaisseurs de Ca et d'Ag constituant la cathode.



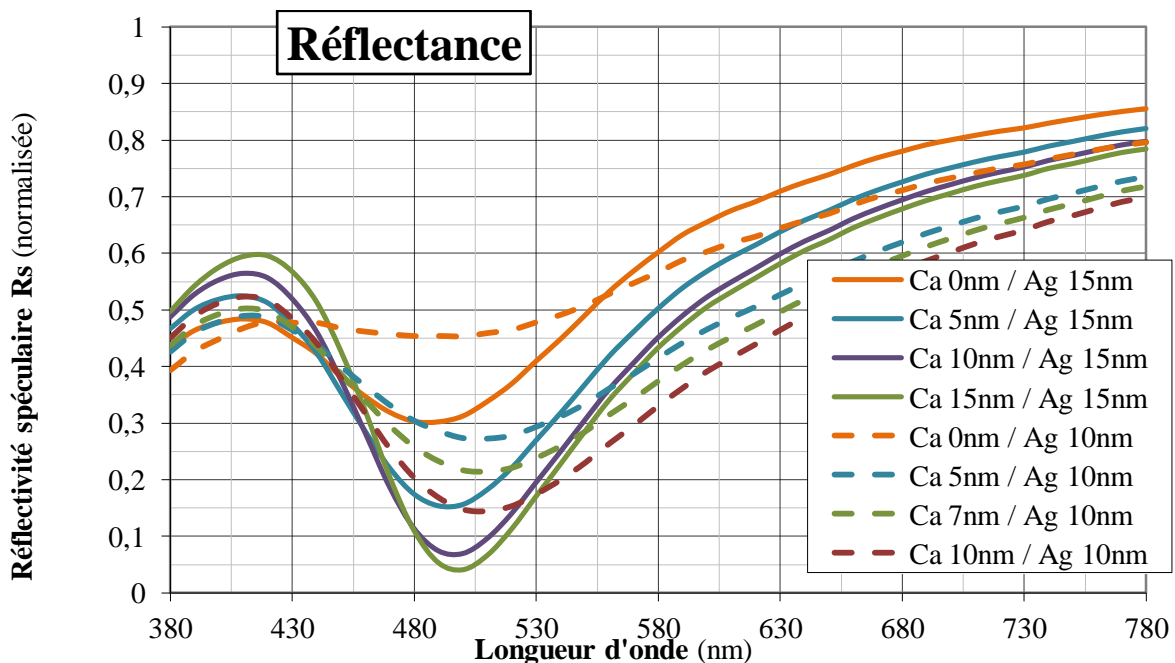
**Fig. 4.12.** Simulation optique effectuée grâce au logiciel SETFOS représentant les variations de la luminance ainsi que de l'efficacité lumineuse d'une structure TEOLED blanche en fonction des épaisseurs de Ca puis d'Ag constituant la cathode de cette structure. Un émetteur blanc idéal (égal à 1 sur tout le spectre visible) a été utilisé pour simuler l'émission de lumière et est placé au milieu de la microcavité.

Ces deux graphiques nous indiquent clairement les plages préférentielles d'épaisseurs à tester pour optimiser notre cathode bicouche. Il apparaît en effet qu'en dessous de 10nm de Ca en

couche intermédiaire et pour moins de 15nm d'Ag, les performances optiques de la TEOLED s'avèrent meilleures. Ainsi nous avons simulé plus spécifiquement 8 couples de cathodes Ca/Ag possédant des épaisseurs respectives comprises dans les plages de valeurs précédemment sélectionnées. Les figures 4.13 et 4.14 représentent respectivement les réponses en émission de la cavité optique et les variations des spectres de réflectance de 8 empilements OLED présentant 8 cathodes bicouches différentes : ces deux types de graphique sont très similaires et apportent des informations comparables. Plusieurs couples d'épaisseurs ont été simulées, faisant varier la couche de Ca selon 5 valeurs (0, 5, 7, 10 et 15nm) pour deux épaisseurs d'Ag différentes (10 et 15nm). L'influence de la couche d'Ag est bien connue : plus la couche est épaisse, plus la cavité devient sélective. Une cavité sélective peut être souhaitée dans le cas des TEOLED monochromes. Cependant dans notre cas de TEOLED blanche bi-émetteur, l'obtention d'une cavité large bande est nécessaire afin de transmettre les longueurs d'onde plus extrêmes du spectre de la lumière visible et obtenir des primaires les plus saturées possible. Concernant la couche intermédiaire de Ca, il semble d'après ces simulations que son effet soit globalement similaire à celui de l'Ag : plus la couche de Ca est épaisse, plus la cavité s'en trouve sélective. Par ailleurs, si l'on compare une cathode de seulement 15nm d'Ag avec une cathode composée de 10nm d'Ag sur 5nm de Ca, soit à épaisseur équivalente, la cathode comportant le Ca apparaît bien moins sélective et permet ainsi théoriquement d'élargir le spectre de transmission. Sur ces observations et tentant néanmoins d'obtenir un couche de Ca suffisamment épaisse pour éviter au maximum des problèmes de non uniformité comparables à ceux de l'Ag, nous avons choisis de conserver le couple Ca 7/Ag 10 (Structure cathodique 2 de référence) (cf. points rouges Fig. 4.12).



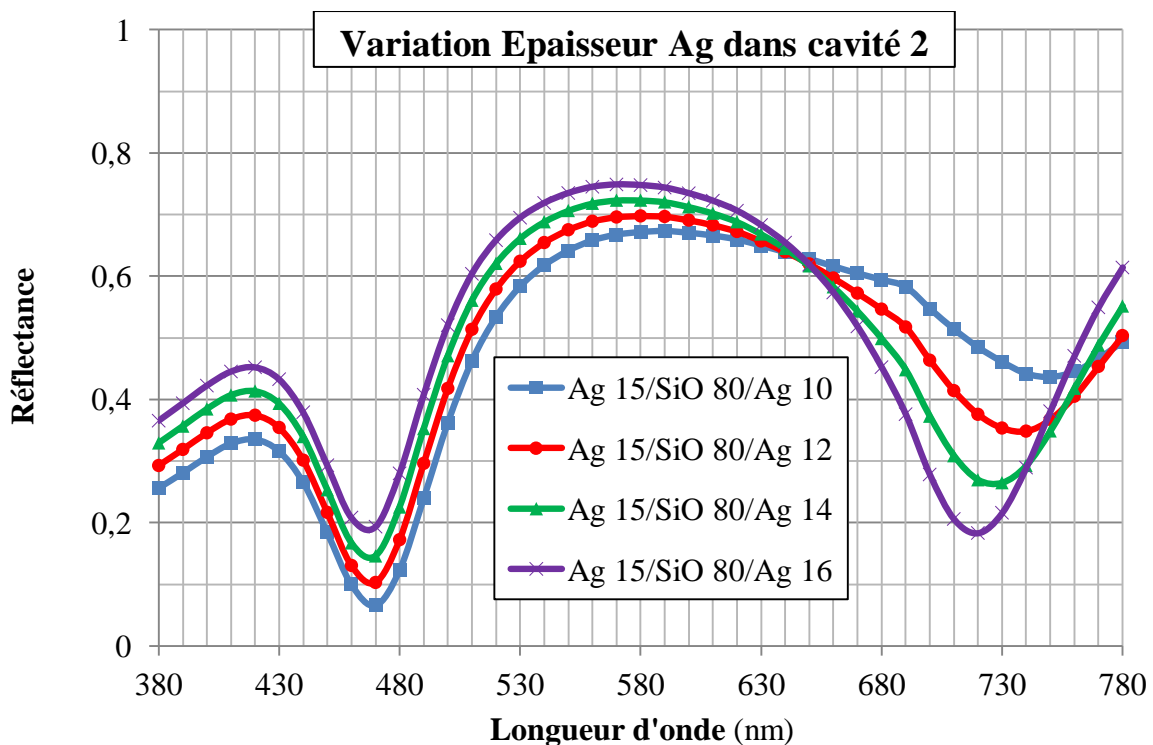
**Fig. 4.13.** Simulations optiques SETFOS représentant les variations de la réponse en émission de la cavité optique en fonction de différents couples d'épaisseurs de cathodes bicouches Ca/Ag. Ces caractéristiques optiques ont été obtenues par simulation de l'émission d'un spectre blanc idéal placé au milieu de la cavité optique OLED.

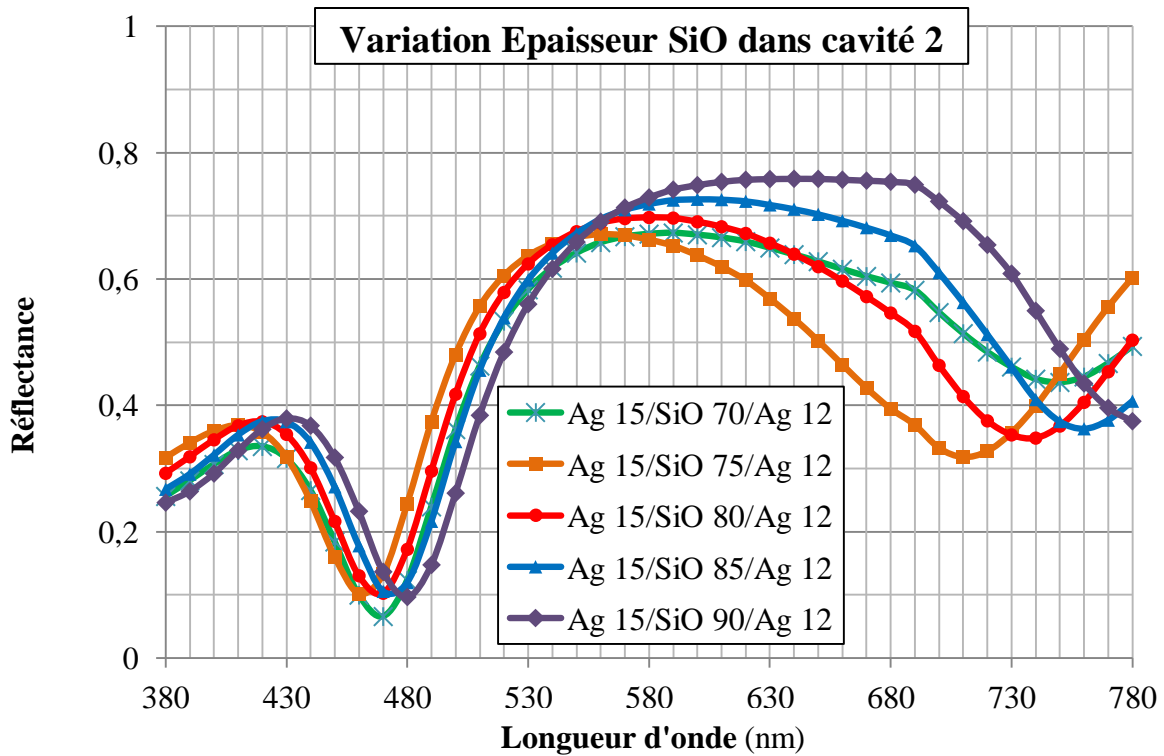


**Fig. 4.14.** Simulations optiques SETFOS représentant les variations de la réflectivité spéculaire en fonction de différents couples d'épaisseurs de cathodes bicouches Ca/Ag. Ces caractéristiques optiques ont été obtenues par la réflexion d'une lumière blanche illuminant l'empilement à la normale.

### 1.2.2. Cathode double cavité

Nous avons également développé une troisième structure cathodique, plus originale et jusqu'alors jamais reportée, composée de deux couches d'Ag entourant une couche d'oxyde transparente. Cette structure, se constituant de deux cavités optiques, a pour but d'obtenir un second pic sélectif dans le spectre d'émission (et donc dans le spectre de réflectance). Nous avons alors dans un premier temps utilisé SETFOS pour déterminer les épaisseurs approximatives des couches d'Ag et de la couche de SiO, que nous avons choisi comme couche transparente, afin d'étudier leur influence sur les spectres de réflectance. La figure 4.15, composée de deux graphiques, représente ainsi les simulations optiques acquises par SETFOS : le graphique du haut nous montre l'influence de l'épaisseur supérieure d'Ag pour une épaisseur fixe de SiO égale à 80nm alors que celui du bas indique les variations de ce spectre de réflectance en fonction de l'épaisseur de SiO pour une épaisseur d'Ag gardée constante égale à 12nm.





**Fig. 4.15.** Simulations optiques SETFOS représentant l'influence des variations d'épaisseurs des couches composant la deuxième cavité sur la réflectance des dispositifs. Le graphique du haut représente les variations de la couche d'Ag supérieure (à épaisseur de SiO constante). Le graphique du bas représente les variations de l'épaisseur de SiO entre les couches d'Ag (à épaisseur d'Ag constante).

D'abord, on remarque effectivement l'apparition d'un second « creux » dans le spectre de réflectance autour de 730nm, en plus de celui typique du à la cavité OLED. L'épaisseur de la couche d'Ag supérieure affecte ainsi principalement la position de ce second creux de réflectivité alors formé. Plus la couche d'Ag est épaisse, plus ce creux se déplace vers les plus faibles longueurs d'onde, d'environ 5nm pour chaque nanomètre d'Ag supplémentaire. Par ailleurs le « plateau » observé entre ces deux creux ne semble pas beaucoup bouger, restant relativement plat autour d'une valeur de réflectance d'environ 0,7. En outre, l'épaisseur de SiO constituant la seconde cavité (Fig. 4.15, graphique du bas) semble modifier significativement et non linéairement la forme de la réponse spectrale de réflectivité. En effet, lorsque l'on augmente l'épaisseur de SiO présent entre les deux couches d'Ag gardées elles d'épaisseurs constantes, jusqu'à 75nm le creux se déplace vers les basses longueurs d'onde et le plateau du milieu est très fortement atténué, mais au-delà de 75nm de SiO la tendance s'inverse, le creux se déplace cette fois du côté des plus grandes longueurs d'onde et le plateau se redresse. Dans le cadre de l'amélioration des microdisplays, le but étant de



positionner ces deux creux de réflectivité approximativement sur les pics d'émission des deux émetteurs présents dans la cavité OLED et d'obtenir une transmission suffisante du vert pour au final obtenir une balance de couleurs optimale et un blanc le plus proche possible de notre cible, le D65<sup>15</sup>, nous avons retenu le couple SiO 80/Ag 12 comme cathode 3 de référence.

Nous avons alors réalisé plusieurs dispositifs présentant les 3 cathodes de référence déterminées précédemment. Une structure avec une monocouche d'Ag de 15nm (Structure 1), une structure avec une cathode bicouche Ca/Ag de 7 et 10nm respectivement (Structure 2) et une même OLED avec une structure cathodique double cavité Ag/SiO/Ag d'épaisseurs respectives 15, 80 et 12nm (structure 3) ont ici été analysées. Les réflectances expérimentales de ces trois dispositifs sont représentées Fig. 4.16. Les écarts observés avec les simulations optiques SETFOS présentées plus haut sur les figures 4.13 à 4.15 sont attribués aux approximations faites sur la mesure des indices optiques des matériaux évaluées par ellipsométrie<sup>16</sup>. Les caractéristiques électro-optiques de ces trois dispositifs ont également été mesurées et sont représentées ci-dessous, figures 4.16 à 4.20.

---

<sup>15</sup> Le **D65** est un point du diagramme CIE (de coordonnées 1/3,1/3), proche en couleur d'une lumière naturelle en plein jour et correspondant à une température de blanc d'environ 6500K. Il s'agit d'un réglage standard de l'industrie du cinéma et de la production audiovisuelle.

<sup>16</sup> L'**ellipsométrie** est une technique optique de caractérisation fondée sur le changement d'état de polarisation de la lumière, par réflexion de celle-ci sur la surface plane d'un échantillon. Elle est aujourd'hui largement utilisée en microélectronique pour la caractérisation des milieux isotropes et notamment pour la caractérisation de leurs indices optiques. Les sources d'incertitude de cette technique peuvent être nombreuses. Dans notre cas, le problème majeur réside dans le fait que cette mesure n'est pas réalisée in-situ et que les matériaux organiques à caractériser voient un passage à l'air d'environ 15min. Ainsi, potentiellement légèrement oxydée en surface, les indices optiques extraits sont moyennés et peuvent donc être différents des valeurs réelles des matériaux déposés sous vide.

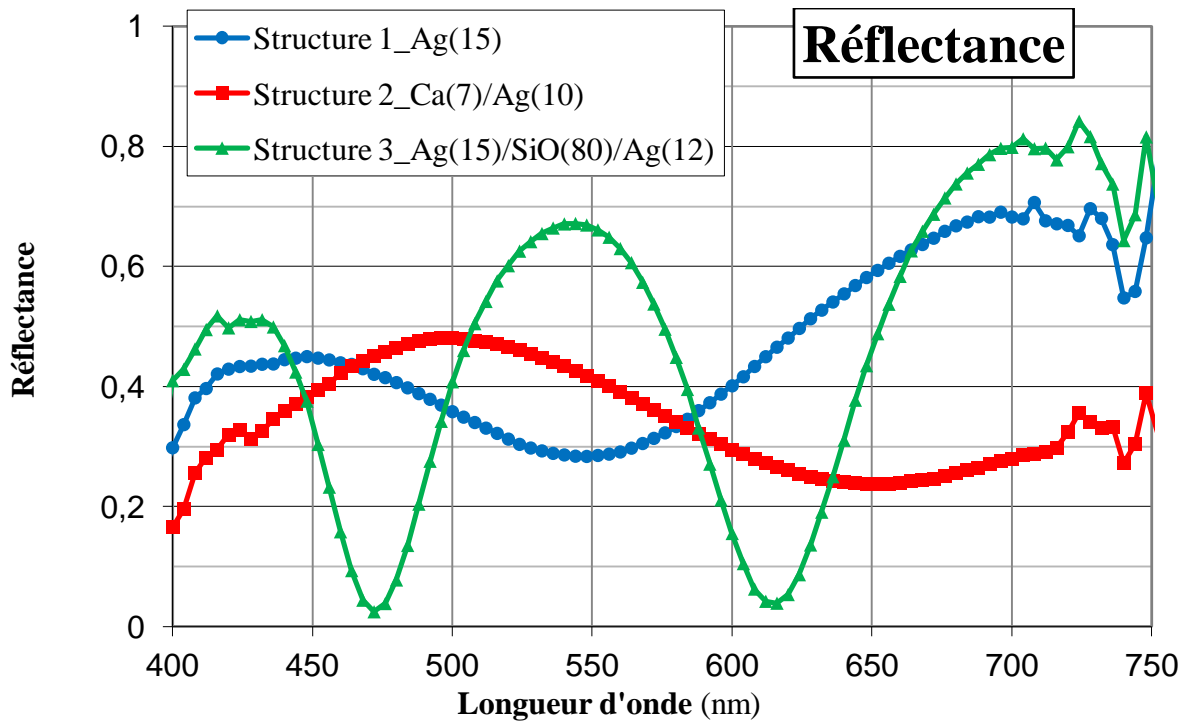


Fig. 4.16. Réflectances expérimentales des 3 structures OLED présentant des cathodes différentes.

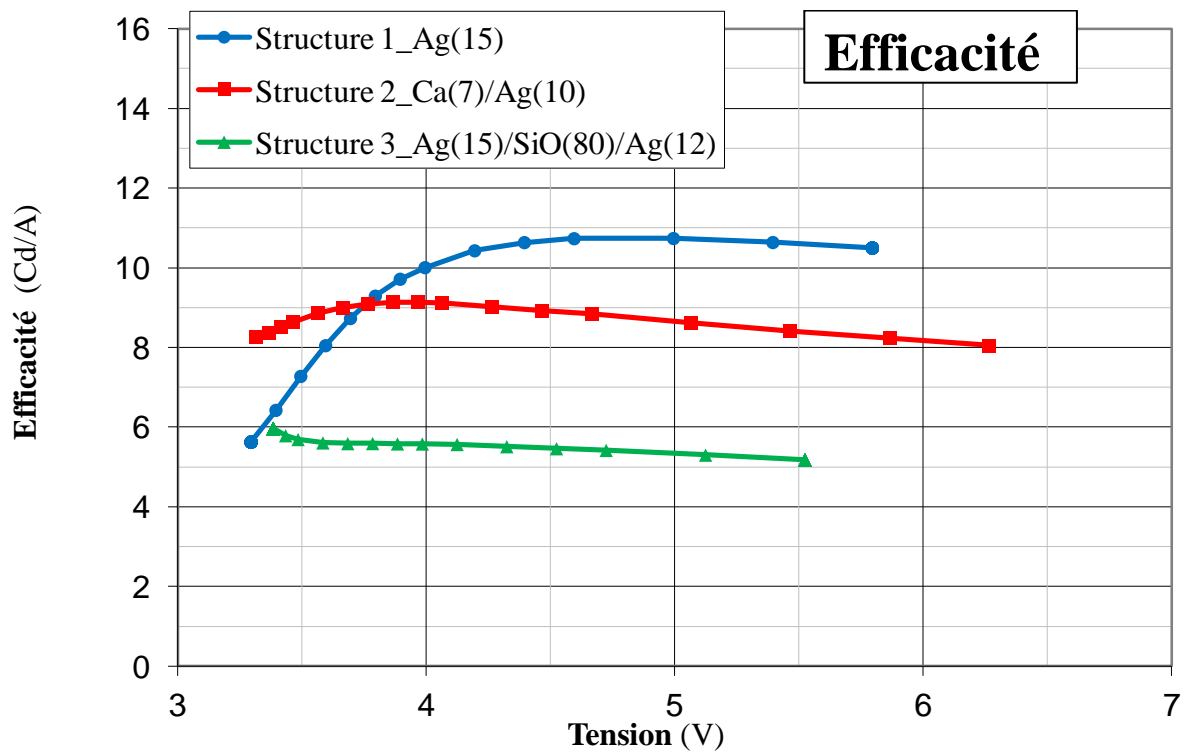


Fig. 4.17. Caractéristiques Efficacité-Tension des trois dispositifs aux structures cathodiques différentes.

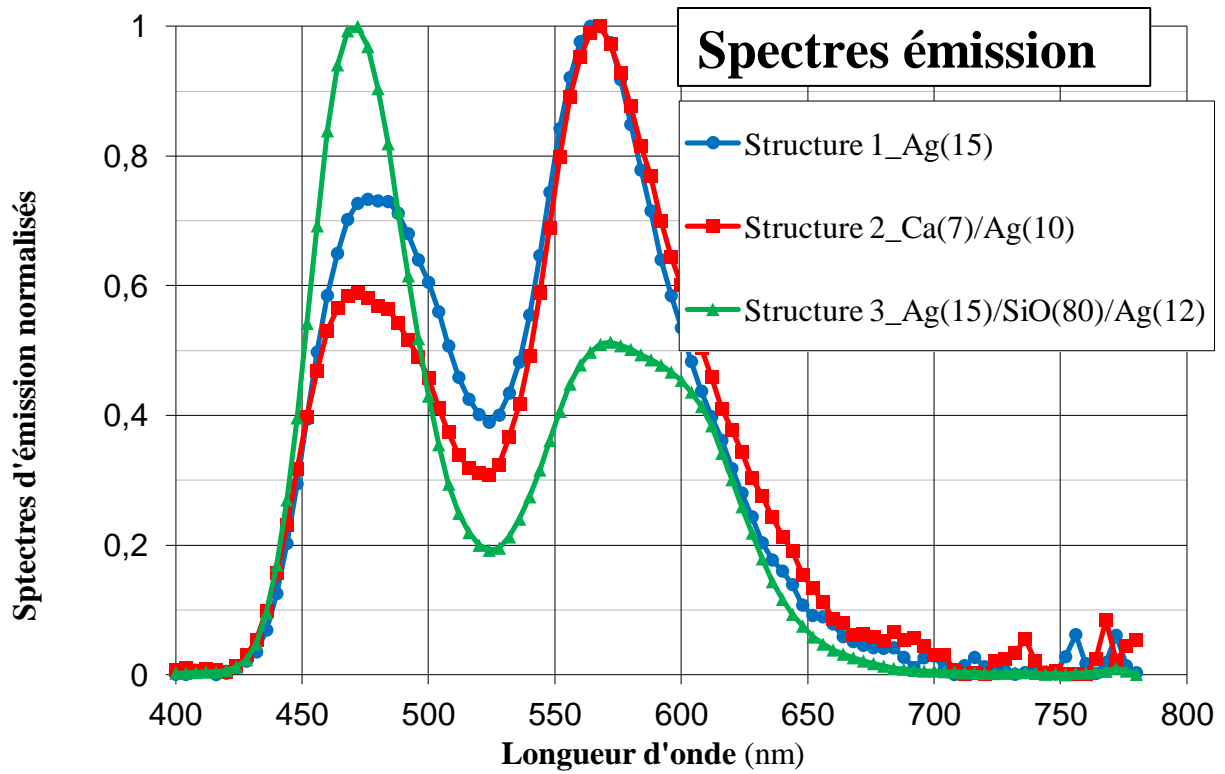


Fig. 4.18. Spectres d'émission normalisés des trois dispositifs aux structures cathodiques différentes.

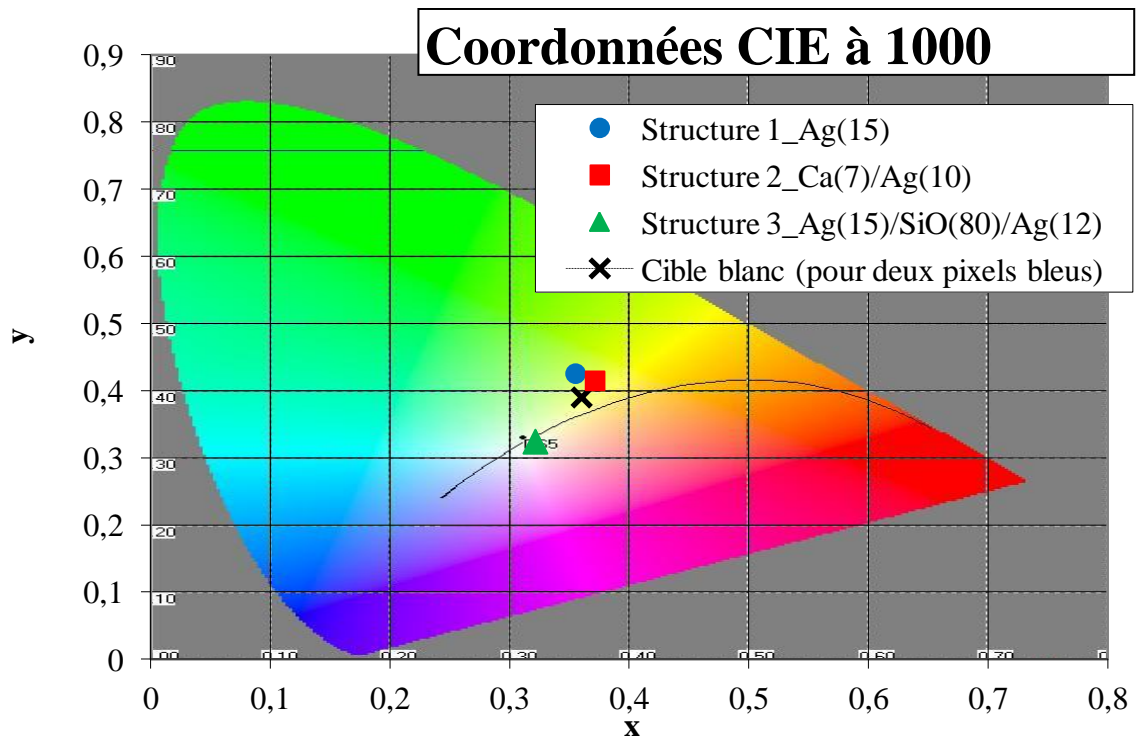
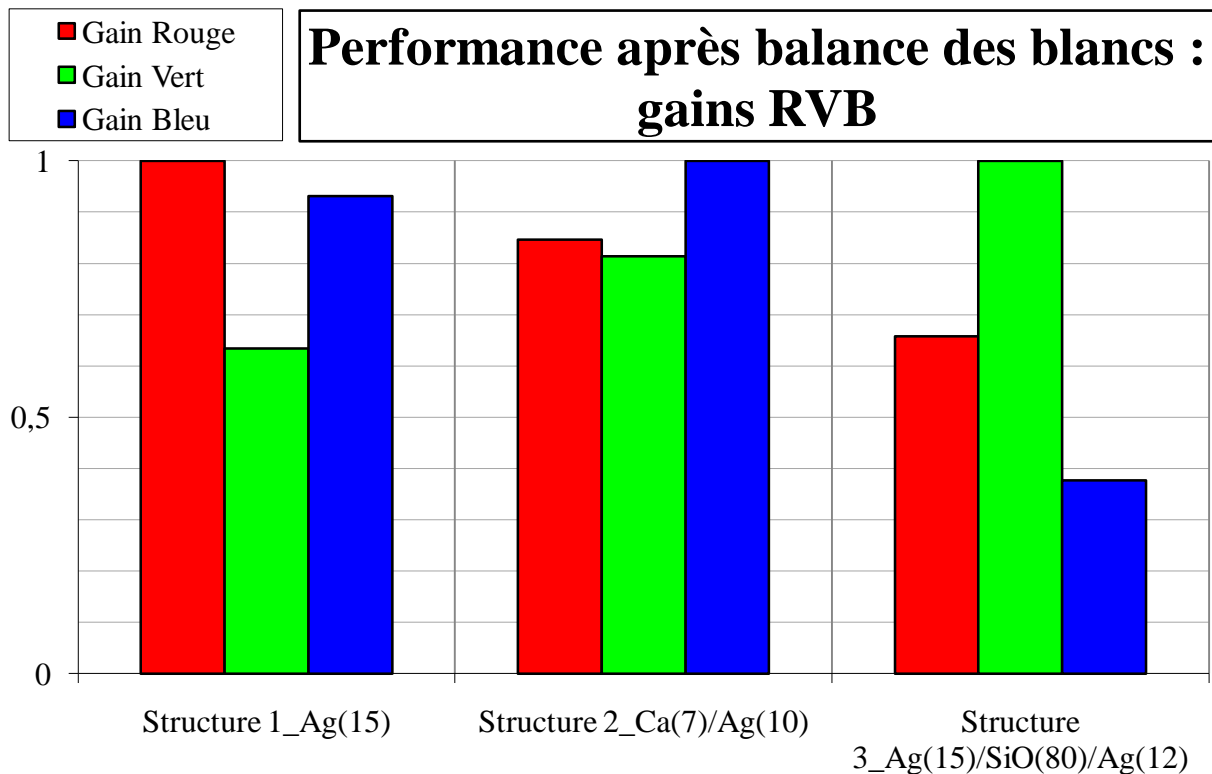


Fig. 4.19. Coordonnées CIE des trois dispositifs aux structures cathodiques différentes à 1000Cd/m<sup>2</sup>.



**Fig. 4.20.** Graphique représentant pour chaque structure la balance des blancs théorique à effectuer pour obtenir un point blanc D65 après filtre colorés.

D'un point de vue électro-optique, il semblerait d'abord, à la vue des efficacités de chaque dispositif que la structure 1 présentant simplement une couche d'Ag de 15nm soit la meilleure. Cependant la structure 2 avec la sous-couche de Ca présente également une efficacité assez élevée mais surtout quasi constante sur toute la plage de fonctionnement en tension. La structure 3 à double cavité est de loin la moins efficace (Fig. 4.17). D'un point de vue optique et spectral maintenant, il faut comprendre ici que le point primordial est l'obtention d'un point blanc D65 après passage de la lumière au travers des filtres colorés. Ainsi, tenant compte du fait que les spectres en transmission de nos filtres colorés ne sont pas parfaits et surtout que nous avons choisi d'utiliser un quatrième sous-pixel bleu, la lumière émise hors de la cavité OLED, avant passage par les filtres, doit donc être légèrement plus rouge-verte : la spécification du point de couleur avant passage par les filtres colorés est ainsi représentée sur la figure 4.19 par une croix noire. Les figures 4.18 à 4.20 nous montrent d'ailleurs l'avantage en colorimétrie apporté par la structure cathodique 2 par rapport à la structure 1 de référence. La structure 3 est moins bonne et présente un surplus de vert pour un manque de bleu. La figure 4.18 représente les spectres d'émission normalisés de ces trois structures, la figure 4.19 représente les points couleur de chacune dans l'espace CIE avec la

spécification à atteindre (croix noire) et la figure 4.19 est un graphique des performances de chaque structure après balance des blancs permettant d'obtenir le point blanc spécifié. On constate que la structure 1 de référence présente un point de couleur trop éloigné de la cible. La structure 2 semble rectifier correctement cette couleur (Fig. 4.18 et 4.19) quand la structure 3 présente un équilibre des couleurs encore plus mauvais que la structure 1. En effet, la figure 4.20 nous montre que la structure 3 n'est pas correctement balancée en termes de couleur : le gain vert doit être porté au maximum pour atteindre la cible du blanc. Au contraire, la structure 2 apparaît bien mieux équilibrée en termes de primaires avec en plus des gains supérieurs à 80%.

Finalement, nous avons testé ces trois structures en durée de vie afin de conclure sur le choix de la cathode la plus adaptée à notre empilement. Les résultats compilés dans le tableau 4.4 ci-dessous viennent confirmer les bons résultats de la structure 2. La décroissance de luminance ainsi que la dérive est tension sont meilleures avec la cathode Ca/Ag. C'est donc cet empilement que nous avons choisi d'intégrer systématiquement sur nos microdisplays.

<b>Structure cathodique</b>	<b>Perte en luminance après 300heures (conditions stds)</b>	<b>Dérive en tension après 300 heures (conditions stds)</b>
<b>1</b>	20 %	0.3 V
<b>2</b>	12%	0.15 V
<b>3</b>	17%	0.25 V

**Tab. 4.4.** Tableau récapitulatif des résultats des tests en vieillissement effectués sur les 3 structures d'étude présentant les 3 cathodes différentes. Le test de DDV est réalisé dans les conditions standards décrites section 6.4.2 du chapitre 3.

### **1.3. Optimisation des contacts électriques aux électrodes**

Maintenant que le choix des électrodes est fait, nous allons nous intéresser dans cette partie à l'optimisation électrique des contacts entre les électrodes et les matériaux organiques. Jusqu'ici, seules les électrodes métalliques ont été optimisées, soit par des traitements de surface comme à l'anode, soit par un choix de matériaux différent, en l'occurrence l'ajout

d'une seconde couche mince de Ca du côté de la cathode. Ici, nous allons plus particulièrement étudier l'influence d'une couche d'oxyde pour améliorer l'injection des trous puis nous nous intéresserons à l'optimisation même des couches d'injections dopées.

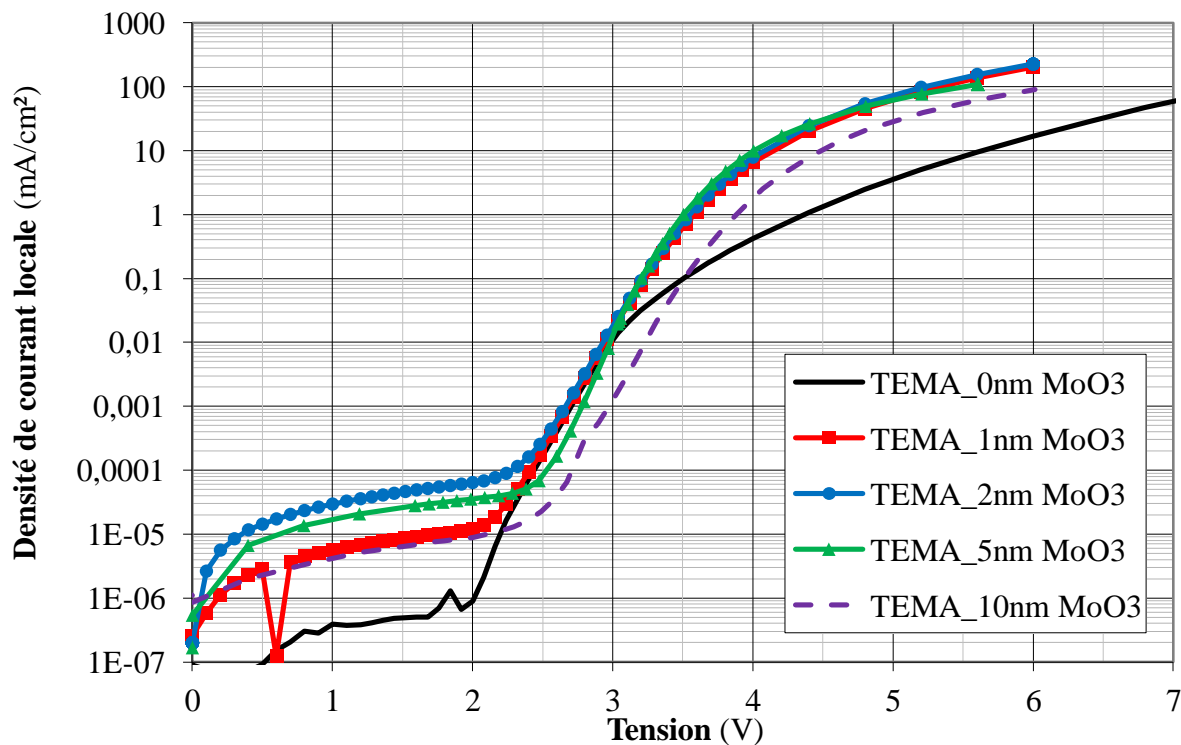
### 1.3.1. Utilité d'une couche fine d'injection des trous

L'ajout d'une couche très fine, de seulement quelques nanomètres et en général un oxyde, à l'interface entre l'anode et le premier matériau organique, en l'occurrence la HIL, a déjà démontré depuis plusieurs années son efficacité. Li et al ont notamment montré en 2005 l'augmentation de l'efficacité induite par un dispositif OLED présentant une couche intermédiaire de  $\text{WO}_3$  à l'interface anodique avec l'ITO [6]. Deux études seront ici menées : une visant à utiliser et à optimiser l'épaisseur de  $\text{MoO}_3$  comme couche intermédiaire entre l'anode et la HIL pour les microdisplays et une autre, plus exploratoire, tentant de montrer l'intérêt potentiel de remplacer le  $\text{MoO}_3$  par une fine couche de  $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ , matériau organique également utilisé pour doper la HIL des microdisplays.

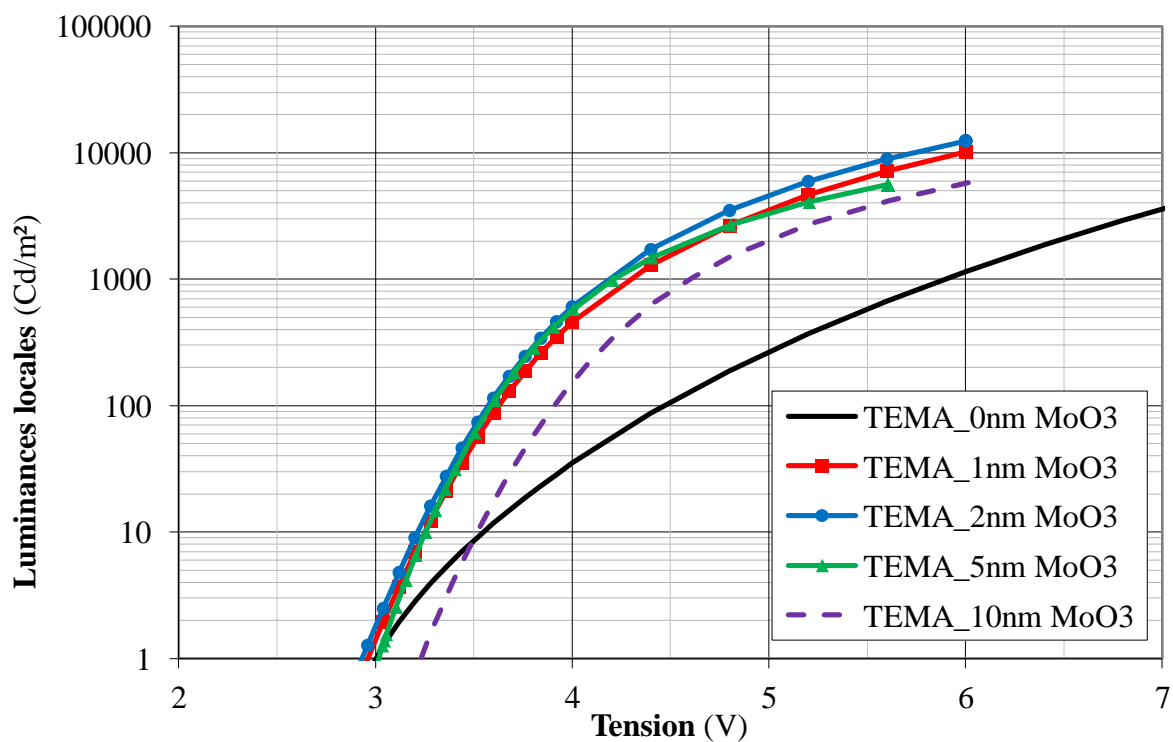
#### 1.3.1.1. Le cas du $\text{MoO}_3$

De nombreux travaux, tant sur la compréhension des modifications morphologiques induites [7] que sur la compréhension des phénomènes électriques permettant de réguler l'injection des trous [8], ont été menés sur les effets bénéfiques d'une fine couche intermédiaire (appelée généralement *buffer layer* en anglais) de  $\text{MoO}_3$ . Certains auteurs ont également travaillé sur l'optimisation de cette couche en étudiant les effets de l'épaisseur de  $\text{MoO}_3$  [9] ou encore les effets de différents traitements de surface (notamment plasma) sur  $\text{MoO}_3$  avant dépôt des organiques [3]. Généralement, les effets bénéfiques reportés sont toujours les mêmes : une augmentation de l'efficacité du dispositif couplée à une réduction des tensions de fonctionnement de la diode ainsi qu'une meilleure tenue en vieillissement. L'explication communément admise par la communauté scientifique est l'apparition d'un large dipôle interfacial entre le  $\text{MoO}_3$  et la HIL, abaissant ainsi la barrière énergétique d'injection vue par les trous. Dernièrement, Kanai et al montrèrent que les atomes du matériau organique déposé pouvaient diffuser dans le  $\text{MoO}_3$  et une fois adsorbés pouvaient par des interactions de transferts de charges réduire le  $\text{MoO}_3$  en surface, expliquant l'alignement des niveaux énergétiques des matériaux en contact et justifiant ainsi l'amélioration de l'injection des porteurs positifs [8].

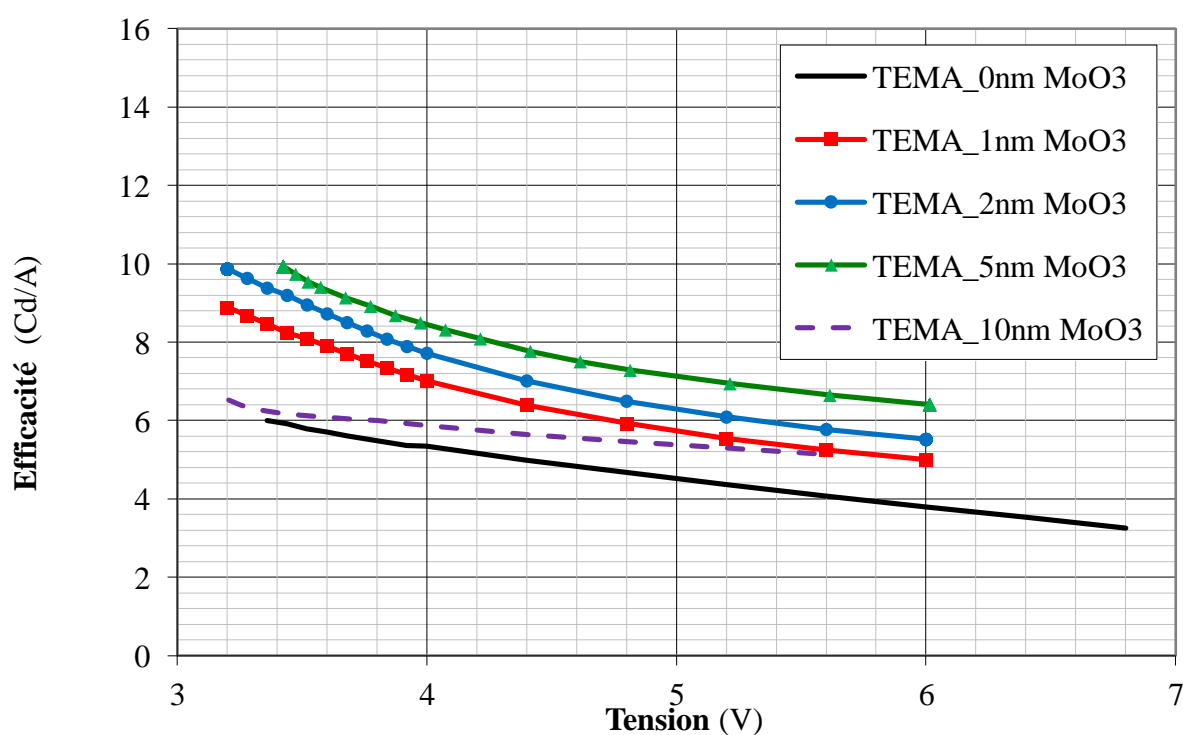
Nous allons donc ici étudier l'influence de l'épaisseur d'une couche intermédiaire de  $\text{MoO}_3$  entre notre anode en  $\text{TiN}$  et notre HIL dopée. Nous avons d'abord effectué cette étude sur des véhicules de test (TEMA) puis sur microdisplays (MD) afin de confronter les résultats aux spécificités structurales des microdisplays. Les figures 4.21.a, 4.21.b et 4.21.c représentent les principales caractéristiques électro-optiques de 5 TEMA identiques dont seule l'épaisseur de  $\text{MoO}_3$  varie : 0, 1, 2, 5 et 10nm de  $\text{MoO}_3$  ont ainsi été testées. Il apparaît clairement à la vue de ces graphiques qu'une couche de  $\text{MoO}_3$  s'avère très bénéfique dans l'injection de courant à travers ces dispositifs, confirmant ainsi les résultats de la littérature. En effet, l'ajout d'une couche de  $\text{MoO}_3$  sur l'anode en  $\text{TiN}$  redresse significativement les caractéristique J-V et L-V, augmentant ainsi considérablement le contraste du dispositif et son efficacité. Cependant on constate qu'au-delà de 5nm de  $\text{MoO}_3$ , les performances commencent à décroître et un décalage des courbes vers les plus hautes tensions s'opère, traduisant vraisemblablement une augmentation de la barrière énergétique vue par les trous. Ceci s'explique par l'augmentation de l'épaisseur d'oxyde qui devient alors trop importante et qui ne peut plus être compensée par la présence du dipôle d'interface.



**Fig. 4.21.a.** Caractéristiques J-V de 5 TEMA dont l'épaisseur de  $\text{MoO}_3$  en couche intermédiaire à l'interface anodique varie de 0 à 10nm.



**Fig. 4.21.b.** Caractéristiques L-V de 5 TEMA dont l'épaisseur de MoO3 en couche intermédiaire à l'interface anodique varie de 0 à 10nm.



**Fig. 4.21.c.** Caractéristiques Eff-V de 5 TEMA dont l'épaisseur de MoO3 en couche intermédiaire à l'interface anodique varie de 0 à 10nm.



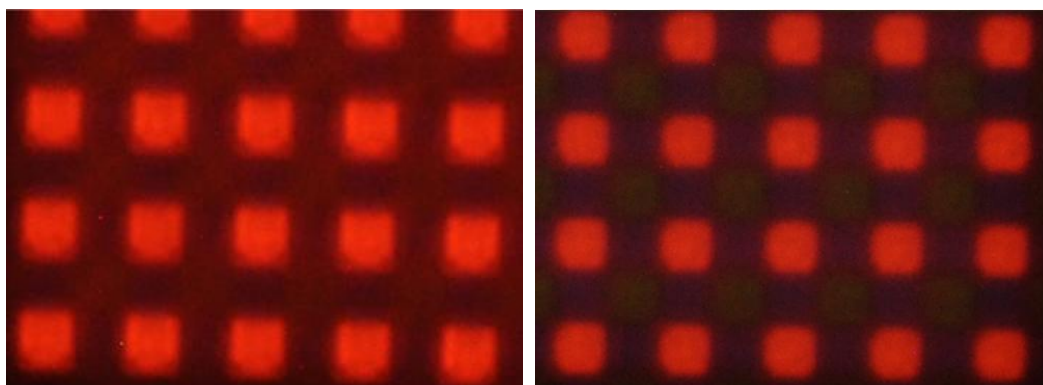
On confirme donc ici, qu'entre 1 et 5nm de MoO<sub>3</sub> déposé sur l'anode en TiN, les performances électro-optiques initiales sont grandement améliorées. De plus, au regard de l'amélioration de l'efficacité induite par l'augmentation de la couche intermédiaire en MoO<sub>3</sub> (au moins jusqu'à 5nm), des tests de durée de vie ont été réalisés pour confirmer une amélioration probable de la tenue en vieillissement de ces dispositifs. Les résultats obtenus (cf. tableau 4.5) confortent relativement bien les résultats électriques initiaux. Une augmentation de l'épaisseur de MoO<sub>3</sub> jusqu'à 5nm semble effectivement être très bénéfique pour la tenue en vieillissement des dispositifs. Au-delà, on peut supposer qu'une couche intermédiaire de MoO<sub>3</sub> trop épaisse engendre une barrière énergétique critique pour l'injection des porteurs (ici les trous) induisant alors une dégradation accélérée des interfaces voire du MoO<sub>3</sub> même. Ceci justifierait alors la perte accélérée d'efficacité lumineuse et la forte dérive en tension des dispositifs pendant leur vieillissement.

<b>Epaisseur couche intermédiaire MoO<sub>3</sub> (nm)</b>	<b>Perte en luminance après 300heures (conditions stds)</b>	<b>Dérive en tension après 300 heures (conditions stds)</b>
<b>0</b>	43 %	2.7 V
<b>1</b>	19%	0.3 V
<b>2</b>	18.5%	0.25 V
<b>5</b>	18 %	0.2 V
<b>10</b>	25 %	0.5 V

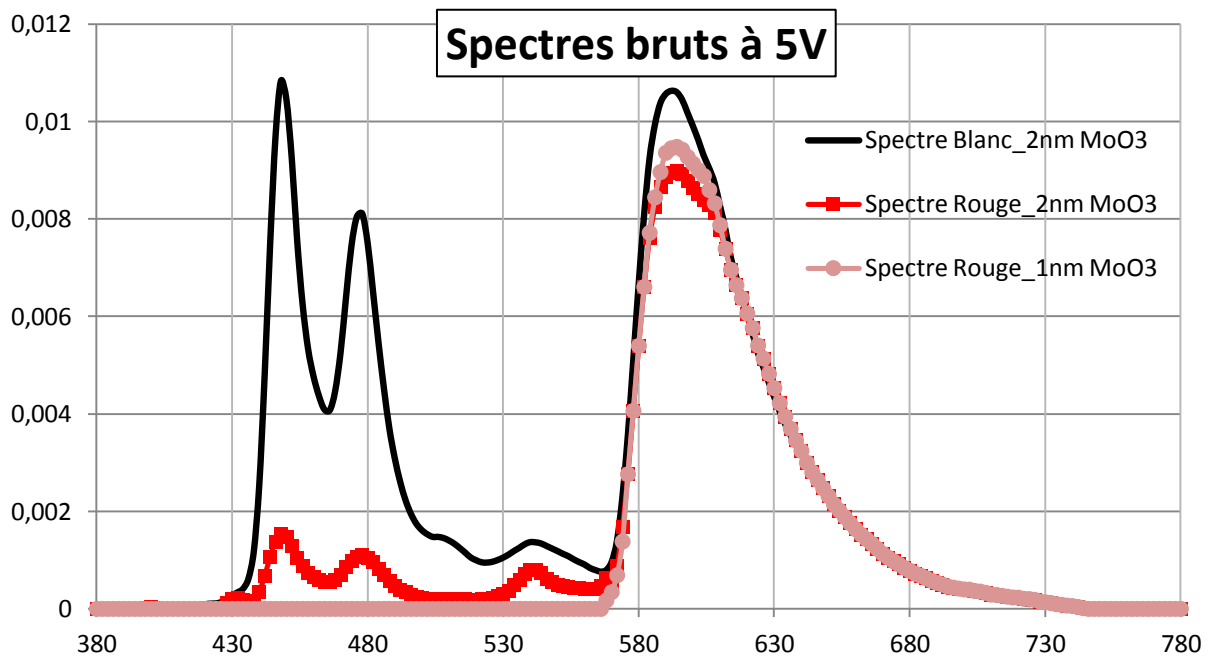
**Tab. 4.5.** Tableau récapitulatif des résultats des tests en vieillissement effectués sur les 5 structures d'étude présentant 5 épaisseurs différentes pour la couche intermédiaire en MoO<sub>3</sub>. Tous les tests de DDV sont réalisés dans les conditions standards décrites section 6.4.2 du chapitre 3.

L'étude tend donc à montrer qu'entre 1 et 5nm de MoO<sub>3</sub> déposé sur l'anode en TiN, les performances électro-optiques initiales mais également la tenue en vieillissement des dispositifs, sont considérablement améliorées. Nous avons alors ensuite confronté ces résultats aux structures un peu différentes que sont les microdisplays. En effet, sur les MD, la couche de MoO<sub>3</sub> est déposée avec le même masque servant à déposer la cathode. Ainsi, de

manière latérale et avec une conductivité normalement très faible, le  $\text{MoO}_3$  relie tous les pixels entre eux et en même temps il sert de couche d'injection dans le sens vertical grâce à sa faible épaisseur. Justement, la figure 4.21.a montre que les courants de fuite avec la couche de  $\text{MoO}_3$  sont au moins 20 fois supérieurs à ceux observés en l'absence de cette couche intermédiaire. Ainsi il apparaît primordial de mener une étude similaire sur MD en caractérisant cette fois en plus les courants de fuite potentiels. Nous nous sommes alors restreints ici à l'étude de seulement 2 cas : 1 et 2nm de  $\text{MoO}_3$ . Il semblerait en effet que dès 2nm seulement de  $\text{MoO}_3$  déposé, les courants de fuite deviennent trop importants dans le dispositif entraînant des fuites électriques entre les sous-pixels et donnant lieu à un phénomène vidéo critique appelé 'cross-talk'. Les figures 4.22 et 4.23 en sont des illustrations. Il s'agit sur la figure 4.22 de deux photos prises au microscope optique (x100), d'abord d'un MD comportant 1nm de  $\text{MoO}_3$  (Fig. 4.22, photo de gauche), puis d'un second MD comportant 2nm de  $\text{MoO}_3$  (Fig. 4.22, photo de droite). Dans les deux cas, seuls les pixels rouges ont été commandés mais on distingue très nettement l'apparition d'une émission bleu-vert provenant des pixels adjacents dans le cas du MD avec 2nm de  $\text{MoO}_3$ . La figure 4.23 représente les spectres d'émission blanc et rouge d'un MD avec 2nm de  $\text{MoO}_3$ , en comparaison à l'émission rouge d'un MD avec seulement 1nm de  $\text{MoO}_3$ . Il est clair à la vue de ces courbes qu'une émission bleu-vert est présente de manière non négligeable dans le spectre du MD comportant 2nm d'oxyde.



**Fig. 4.22.** Image obtenue par microscopie optique (x100) de la surface émissive d'un microdisplay à l'échelle de ses sous-pixels. Une mire totalement rouge a alors été commandée à chacun des 2 MD. Le MD de gauche possède 1nm de  $\text{MoO}_3$  alors que celui de droite en a 2nm. On distingue ainsi clairement l'émission de bleu-vert par les sous-pixels adjacents aux pixels rouge, illustrant ainsi le phénomène de 'cross-talk' dans le cas d'une épaisseur de  $\text{MoO}_3$  supérieure à 1nm.



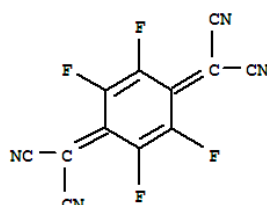
**Fig. 4.23.** Représentation graphique des spectres en émission des MD comportant 1 (courbe ronds roses) et 2nm (courbe carrés rouges) de MoO<sub>3</sub> déposé à l’interface avec le TiN avant les matériaux organiques. La courbe noire pleine est la réponse en émission d’un MD lorsque tous les pixels sont allumés : émission blanche. Les courbes roses et rouges représentent les émissions en rouge où seuls les pixels rouges sont alimentés. La présence d’un pic dans le bleu illustre ici l’effet du ‘cross-talk’ dans le cas de 2nm.

Finalement cette dernière étude nous montre qu’ 1nm de MoO<sub>3</sub> est suffisant pour engendrer un gain significatif des performances électro-optiques initiales et également en dddv des microdisplays. Mais c’est également l’épaisseur maximale que l’on peut déposer sur les microdisplays, dans leur configuration structurale actuelle, pour ne pas engendrer de problèmes de ‘cross-talk’ entre les sous-pixels.

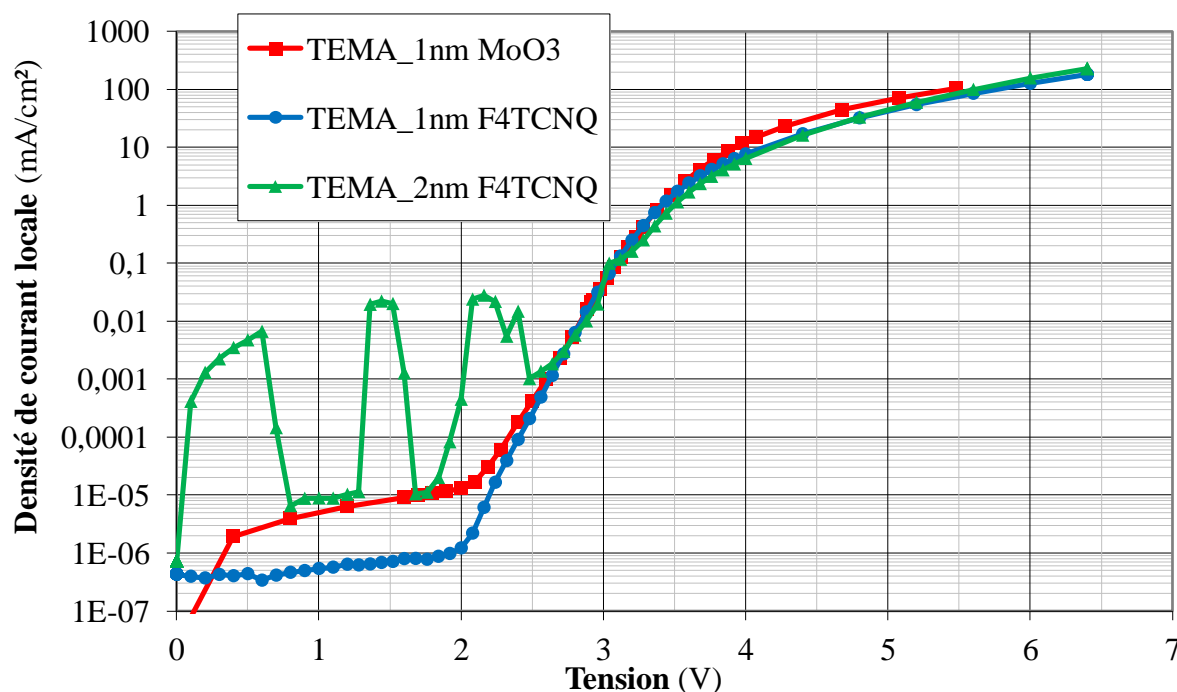
### 1.3.1.2. Le cas du F<sub>4</sub>-TCNQ

Le F<sub>4</sub>-TCNQ est un matériau organique couramment utilisé pour doper positivement les couches d’injection de trous de nombreux dispositifs OLED (cf. formule chimique de la figure 4.24). C’est également le matériau que nous utilisons pour doper le Spiro-TTB constituant notre HIL. Ainsi, il nous apparut intéressant de tester le dépôt d’une fine couche de F<sub>4</sub>TCNQ à la place du MoO<sub>3</sub>. La figure 4.25 représente les caractéristiques J-V de ces essais où 1 puis 2nm de F<sub>4</sub>TCNQ ont été comparés au standard de 1nm de MoO<sub>3</sub>. A épaisseur identique (i.e. 1nm), il semble que les courants de fuite soient nettement amoindris avec le F<sub>4</sub>TCNQ à la place du MoO<sub>3</sub>. Cependant, dès que l’on passe à 2nm, les courants de fuite

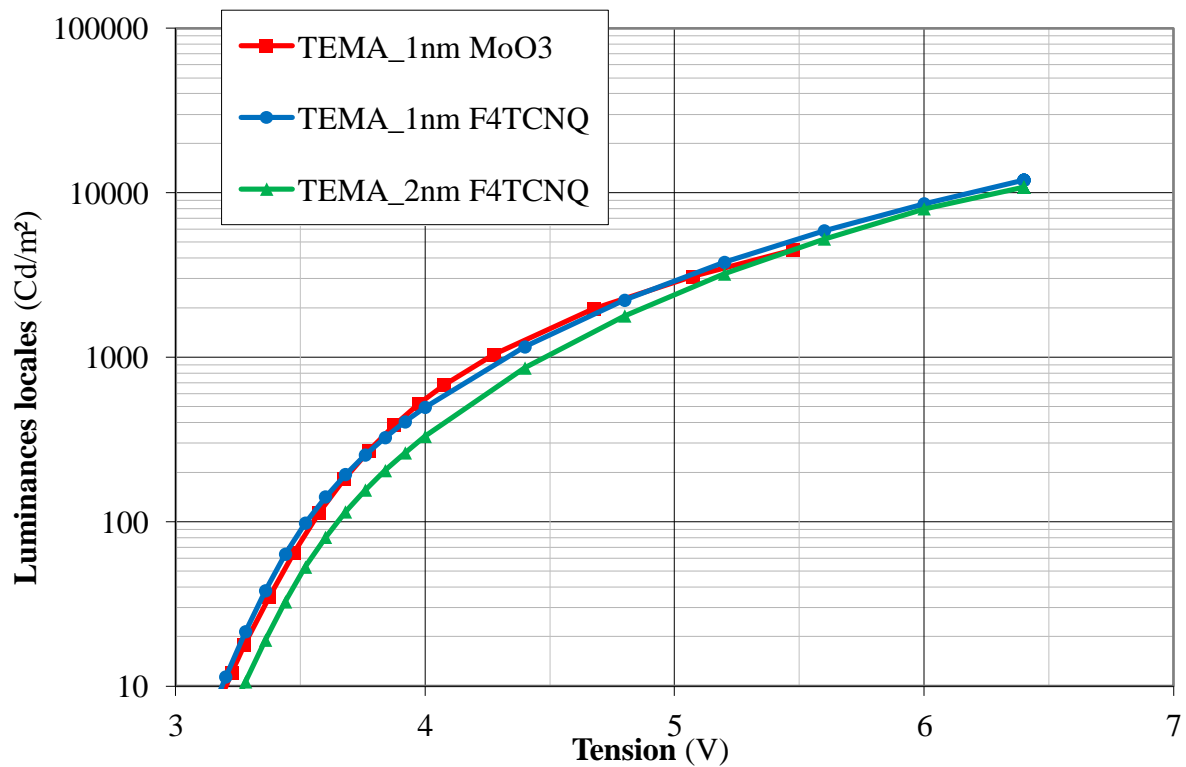
deviennent énormes et critiques pour le fonctionnement du dispositif. Concernant l'injection, aucun gain sur la plage normale de fonctionnement en tension des dispositifs (i.e. entre 3 et 5V) n'est observé. Cependant cette tendance semble s'inverser vers les plus hautes tensions (après 6V). La figure 4.26 nous indique cependant que dès 5,5V les dispositifs comportant du F<sub>4</sub>TCNQ émettent plus de lumière. Ainsi, en termes d'efficacité (Fig. 4.27), la couche intermédiaire de F<sub>4</sub>TCNQ semble plutôt bénéfique et optimale également autour de 1nm et on pourrait donc s'attendre là aussi à une amélioration en DDV. Le tableau Fig. 4.28 indique les résultats des tests de vieillissement opérés sur un dispositif avec 1nm de F<sub>4</sub>TCNQ comparé à un dispositif comportant 1nm de MoO<sub>3</sub>. On remarque que la perte en luminance est du même ordre de grandeur et une légère amélioration de la dérive en tension est également observée.



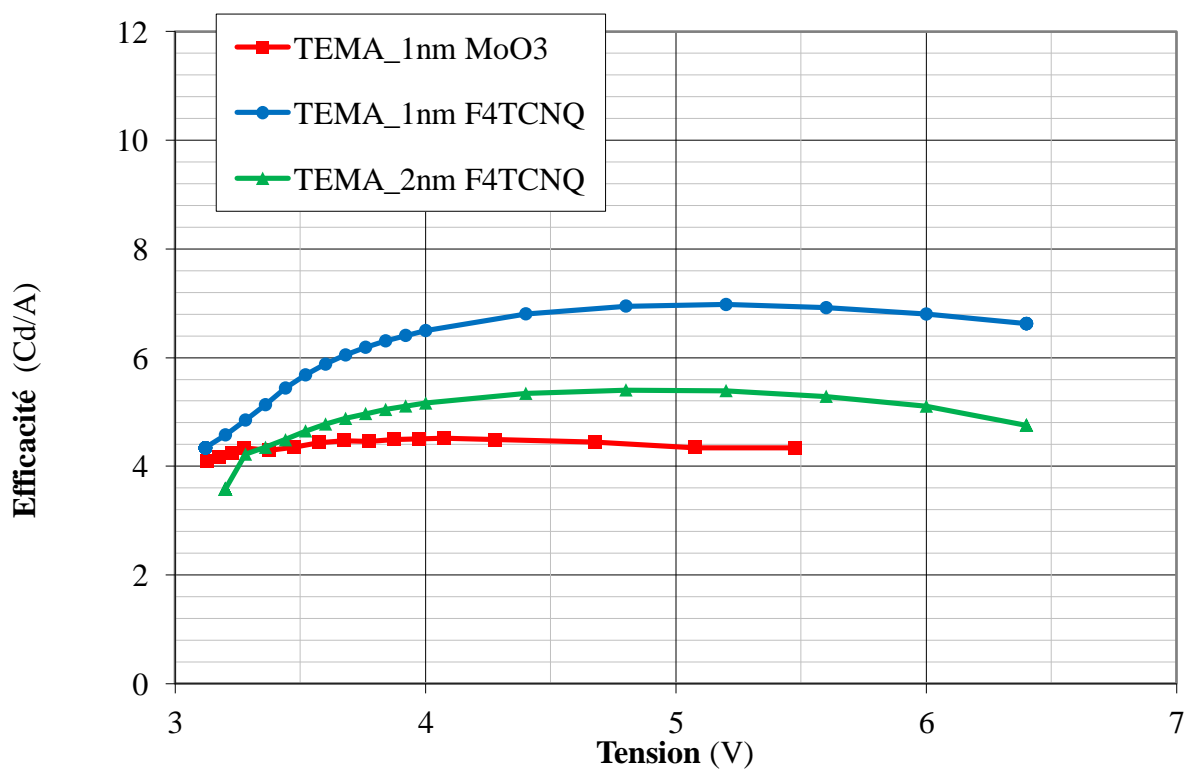
**Fig. 4.24.** Représentation schématique d'une molécule de F<sub>4</sub>TCNQ, encore appelée 2, 3, 5, 6-tetrafluoro-7, 7, 8, 8-tétracyanoquinodiméthane.



**Fig. 4.25.** Caractéristiques J-V de 3 TEMA avec respectivement 1nm de MoO<sub>3</sub> (courbe carrés rouges), 1nm de F<sub>4</sub>TCNQ (courbe ronds bleus) et 2nm de F<sub>4</sub>TCNQ (courbe triangle verts).



**Fig. 4.26.** Caractéristiques L-V de 3 TEMA avec respectivement 1nm de MoO<sub>3</sub> (courbe carrés rouges), 1nm de F<sub>4</sub>TCNQ (courbe ronds bleus) et 2nm de F<sub>4</sub>TCNQ (courbe triangle verts).



**Fig. 4.27.** Caractéristiques Eff-V de 3 TEMA avec respectivement 1nm de MoO<sub>3</sub> (courbe carrés rouges), 1nm de F<sub>4</sub>TCNQ (courbe ronds bleus) et 2nm de F<sub>4</sub>TCNQ (courbe triangle verts).

Couche intermédiaire de 1nm	Perte en luminance après 300heures (conditions stds)	Dérive en tension après 300 heures (conditions stds)
MoO <sub>3</sub>	19 %	0.3 V
F <sub>4</sub> TCNQ	18%	0.2 V

**Tab. 4.5.** Tableau récapitulatif des résultats en DDV de deux dispositifs TEMA : l'un avec 1nm de MoO<sub>3</sub> et l'autre identique mais avec 1nm de F<sub>4</sub>TCNQ (selon les procédures standards définies au chapitre 6.4.2 du chapitre 3).

Enfin, il apparaît que la couche intermédiaire de F<sub>4</sub>TCNQ est légèrement meilleure que celle de MoO<sub>3</sub> en termes de performances initiales mais également en DDV. Cependant, la criticité de l'épaisseur de F<sub>4</sub>TCNQ déposée, couplée au fait que ce matériau soit particulièrement onéreux, nous ont amené à ne pas le retenir dans notre empilement blanc de référence.

Nous retiendrons néanmoins l'amélioration, même faible, engendrée par le F<sub>4</sub>TCNQ par rapport au MoO<sub>3</sub> et une étude sur le dopage graduel du Spiro-TTB serait à envisager. En effet, un sur-dopage du STTB à l'interface avec le TiN pourrait éviter l'ajout d'une couche intermédiaire supplémentaire et supprimerait ainsi la criticité relative au dépôt d'une couche de seulement 1nm. On serait alors capable d'augmenter la concentration de F<sub>4</sub>TCNQ à l'interface sans engendrer de courant de fuite et une amélioration serait très probable en termes d'injection des porteurs et donc en efficacité. Quelques essais ont néanmoins déjà été réalisés mais il est apparu que le cluster de dépôt n'est pas équipé pour réaliser de manière contrôlée de véritables gradients de dopage.

### 1.3.2. Optimisation des dopages des couches d'injection

L'optimisation des contacts aux interfaces ayant été traitée, nous allons maintenant nous intéresser aux couches d'injection dopées. La p-doped Hole Injection Layer et la n-doped Electron Injection Layer, que l'on abrégera simplement par HIL et EIL pour la suite, en contact direct avec les électrodes (ou éventuellement avec les couches intermédiaires métalliques ou oxydes) ont été ici optimisées, notamment en terme de dopage. La théorie relative à ces couches d'injection dopées a été développée partie 2.2.1.2 du chapitre 1. Ces

couches sont relativement intéressantes car lorsqu'elles sont correctement dopées elles peuvent servir à obtenir un contact ohmique à l'injection permettant ainsi de s'affranchir des barrières énergétiques théoriques vues par les porteurs. De plus, leur épaisseur ne jouant quasiment aucun rôle dans le comportement électrique des dispositifs (dans la limite d'une épaisseur minimale d'au moins quelques nm), elles se révèlent très intéressantes optiquement pour le réglage de l'épaisseur de la cavité optique (i.e. le réglage de la couleur émise par l'empilement blanc).

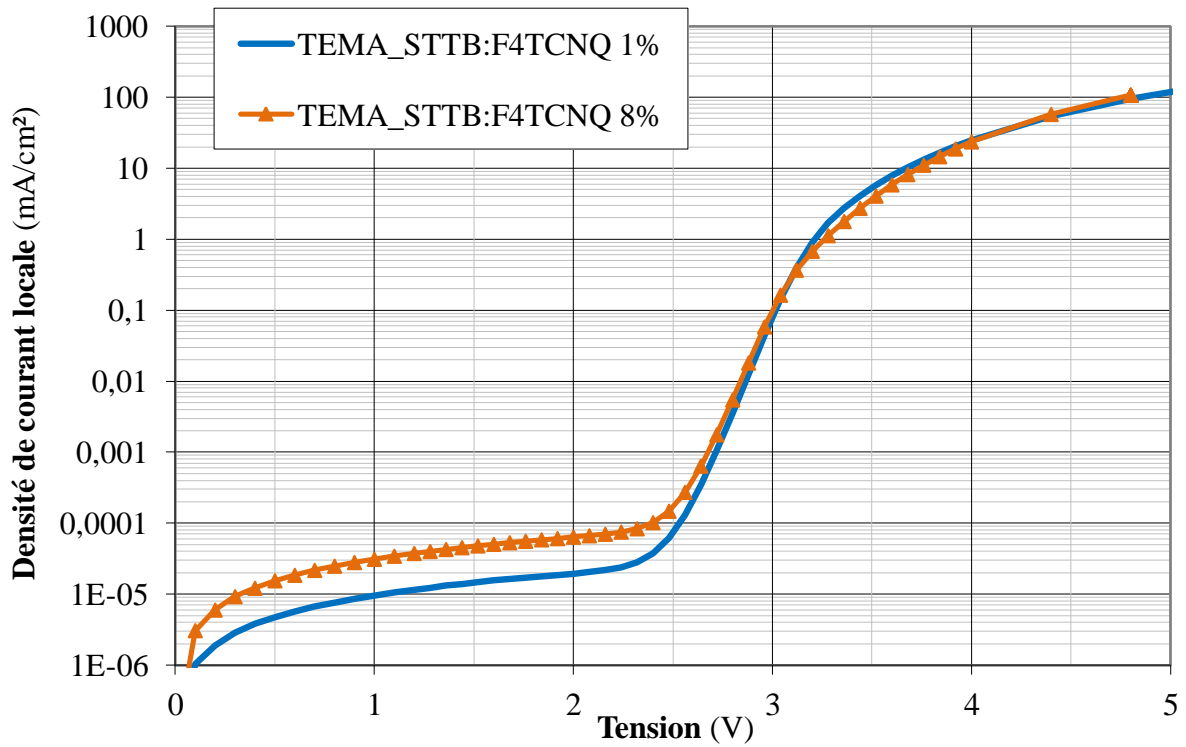
Cette étude a fait l'objet d'une publication [10] et il sera ainsi demandé au lecteur de se reporter à la partie Publication en fin de ce manuscrit (2) où l'intégralité de ce papier est disponible. L'étude se compose de deux parties. La première partie sera consacrée à l'obtention d'un contact ohmique par l'analyse de structures simplifiées de type MOM et est expliquée en détails dans la publication [10]. Les dopages optimaux des IL seront alors déterminés. Une seconde partie sera consacrée à l'étude de dispositifs complets de type TEMA comportant ces dopages et l'amélioration ainsi apportée sera qualifiée en termes de performances électro-optiques initiales et en vieillissement.

On a utilisé pour cette partie des structures simplifiées. Chaque couche d'injection (HIL et EIL) est comprise entre deux électrodes (TiN comme anode et Ag comme cathode) et on a réalisé plusieurs dispositifs en faisant varier le taux de dopage de chacune d'entre elles. Le Bphen a été dopé avec du Ca entre 1 et 10% et le STTB avec du F<sub>4</sub>TCNQ entre 1 et 5%. Les mobilités de type Pool-Frenkel dépendantes du champ électrique furent systématiquement évaluées pour chaque dispositif. D'abord, nous avons montré que plus le pourcentage de dopage est grand plus la résistivité de la IL est faible (i.e. plus la mobilité de ses porteurs est grande). De plus, nous avons remarqué que pour obtenir un contact ohmique, des pourcentages faibles étaient suffisants. En effet, d'après la théorie des couches organiques dopées (cf. Chapitre 1), un contact ohmique est obtenu lorsque l'injection des porteurs ne dépend plus des barrières énergétiques théoriques d'injection. En effet, la création d'une zone de déplétion à l'interface entre l'électrode et la IL permet aux porteurs de s'affranchir totalement de la barrière énergétique théorique existant à cette interface. Cela se traduit donc par une symétrie totale des caractéristiques J-V dans le cas de nos structures MOM. Ici, dès 2% de dopage, la symétrie des courbes est déjà très bonne. De plus, on remarque que toutes les courbes des mobilités en fonction du champ électrique appliqué ne sont pas identiques. Cependant pour la plupart des dopages choisis, la courbe est une droite de pente nulle ou

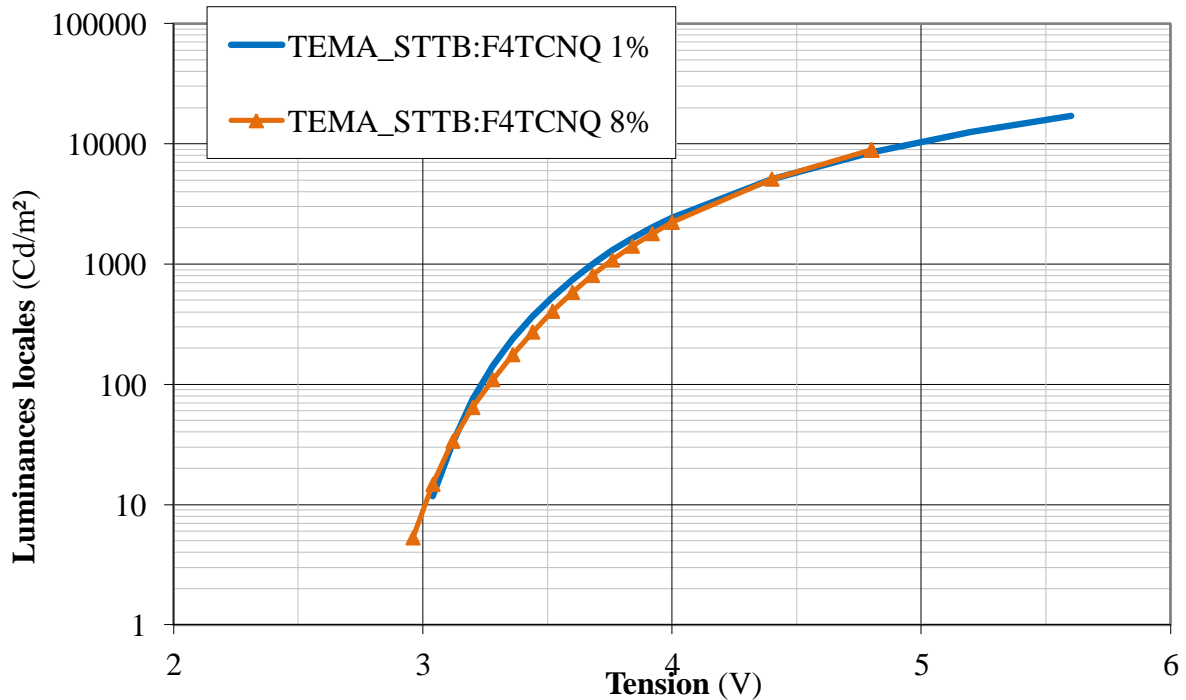
presque, i.e. présentant une mobilité qui ne dépend quasiment pas du champ. Ceci est en effet un paramètre important car deux couches organiques d'injection dont les mobilités sont indépendantes (ou presque) du champ constitueront un dispositif beaucoup plus simple à optimiser en termes d'efficacité. Comme nous le verrons également par la suite, il est important de rappeler ici que la Ca reste un métal relativement léger et qu'il est très susceptible de diffuser. Une diffusion jusqu'aux émetteurs serait en effet critique pour l'émission lumineuse du dispositif. Ainsi 2% de Ca dans le Bphen et 1% de F<sub>4</sub>TCNQ dans le STTB seraient potentiellement de bons candidats. Ils permettent en effet d'obtenir un bon contact ohmique et présente l'avantage d'une mobilité quasi indépendante du champ. Cependant, une optimisation nominative de chaque couche d'injection n'est pas suffisante pour définir l'efficacité optimale d'un dispositif OLED. L'obtention d'une bonne efficacité, et potentiellement d'une bonne durée de vie, passe obligatoirement par une optimisation concomitante des dopages des deux couches d'injection. Il s'agit de l'objet de la partie suivante.

Dans cette seconde partie nous allons donc tester l'influence de ces dopages sur des dispositifs complets de type TEMA. D'abord nous allons observer l'influence du dopage p sur les caractéristiques électriques et optiques de nos dispositifs. 2 TEMA identiques, au dopage p en F<sub>4</sub>TCNQ près, ont également été réalisés. La première comporte une p-HIL dopée avec 1% de F<sub>4</sub>TCNQ (tel le standard défini précédemment) alors que celle du second dispositif est dopée à 8%. Dans les deux cas, le dopage de Ca dans le Bphen est conservé constant égal à 2%.

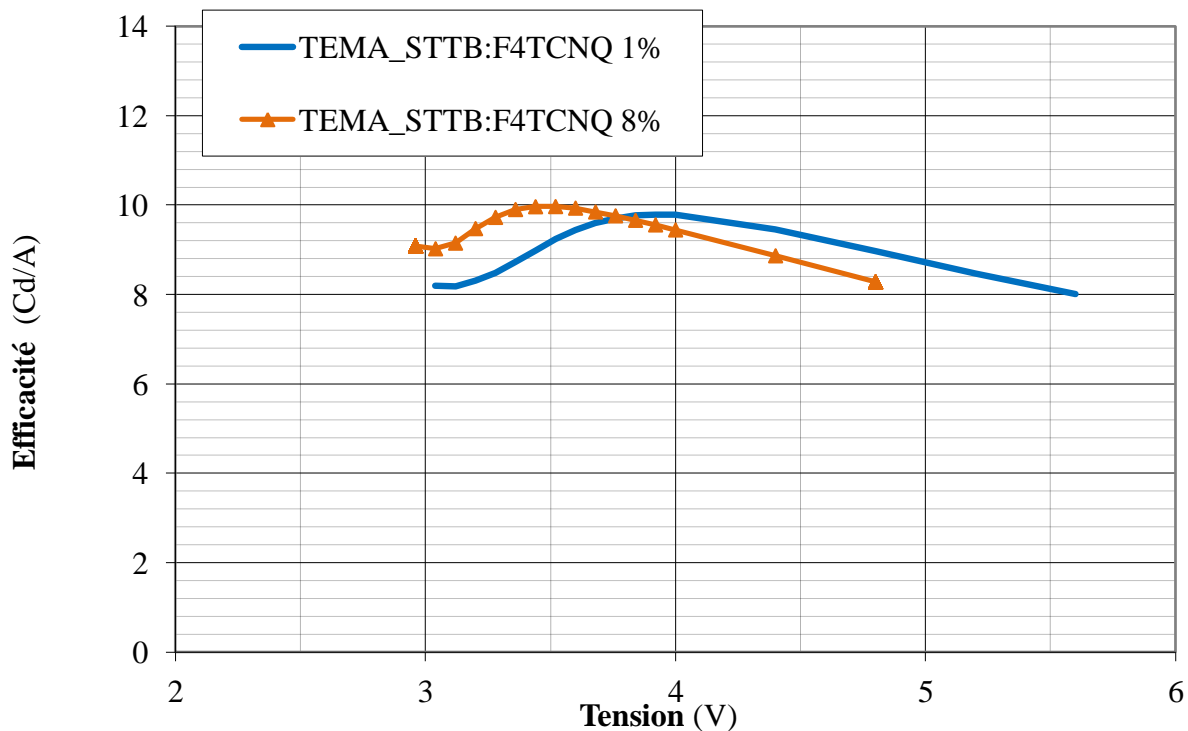




**Fig. 4.28.** Caractéristiques J-V de 2 TEMA identiques où seul le dopage en  $F_4TCNQ$  dans le STTB est modifié. 1% (courbe pleine bleue - référence) et 8% (courbe triangles oranges) ont été testés et sont représentés ici.



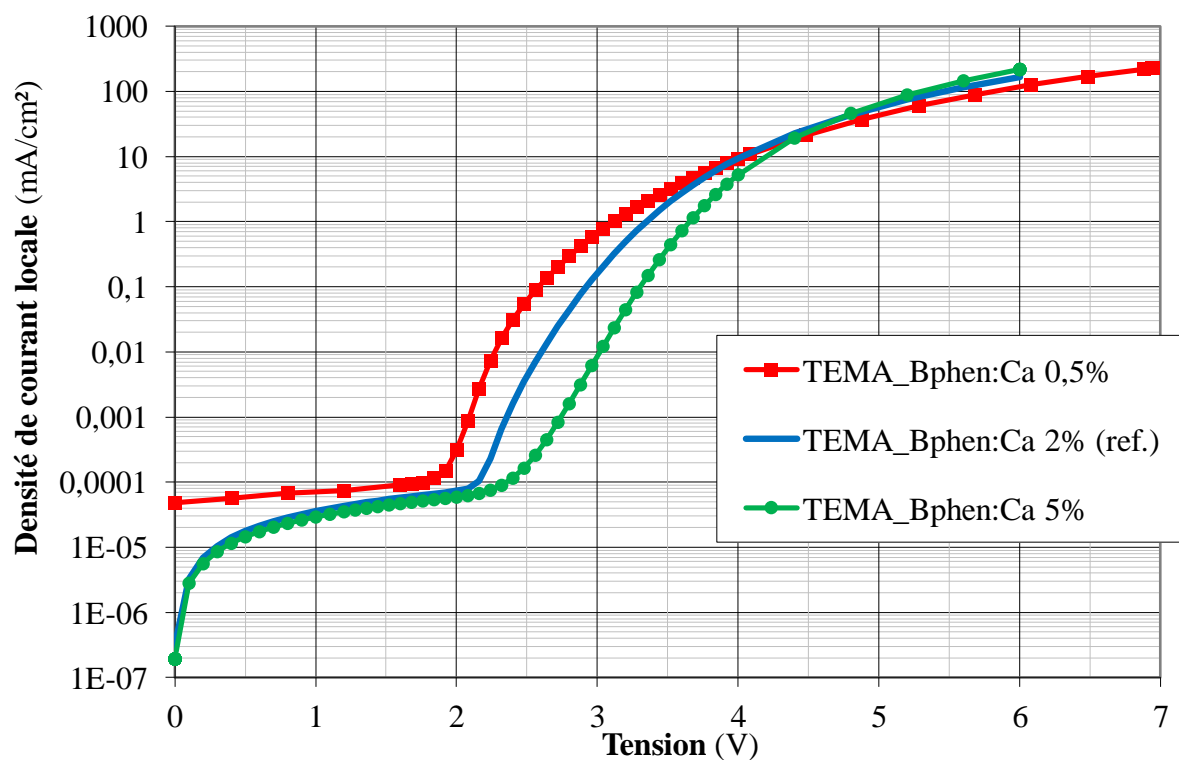
**Fig. 4.29.** Caractéristiques L-V de 2 TEMA identiques où seul le dopage en  $F_4TCNQ$  dans le STTB est modifié. 1% (courbe pleine bleue - référence) et 8% (courbe triangles oranges) ont été testés et sont représentés ici.



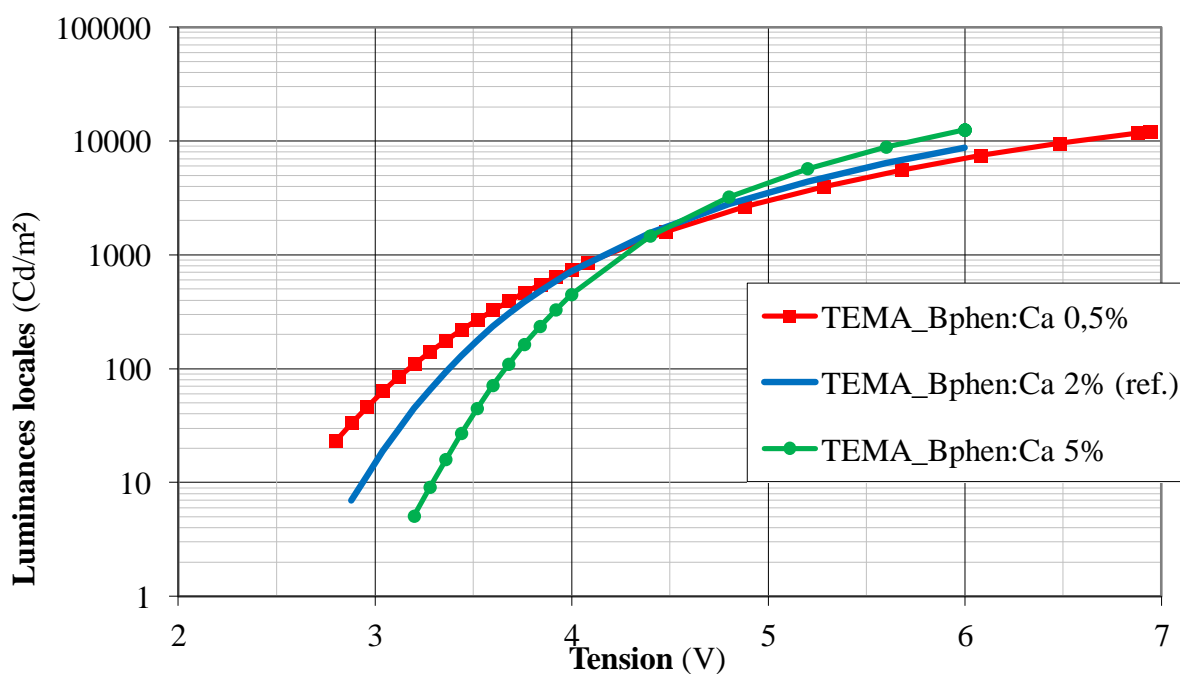
**Fig. 4.30.** Caractéristiques Eff-V de 2 TEMA identiques où seul le dopage en F<sub>4</sub>TCNQ dans le STTB est modifié. 1% (courbe pleine bleue - référence) et 8% (courbe triangles oranges) ont été testés et sont représentés ici.

Les résultats électro-optiques de ces deux tests (Fig. 4.29 à 4.31) tendent à montrer que le pourcentage de F<sub>4</sub>TCNQ dans le STTB n'a pas grande influence. En effet, les courbes J-V et L-V sont assez proches l'une de l'autre. En termes d'efficacité, le dispositif à 1% de F<sub>4</sub>TCNQ apparaît cependant légèrement meilleur. L'absence de corrélation franche entre le dopage de F<sub>4</sub>TCNQ et les performances initiales des dispositifs peut s'expliquer par le fait que la mobilité des trous dans les matériaux organiques est souvent bien supérieure à celle des électrons. Ainsi, c'est l'injection des électrons qui détermine et limite l'efficacité du dispositif. Cela peut également montrer que ce qui contrôle l'efficacité se situe ailleurs et par exemple à l'interface entre les deux émetteurs. Nous choisirons cependant de conserver le dopage 1% comme standard.

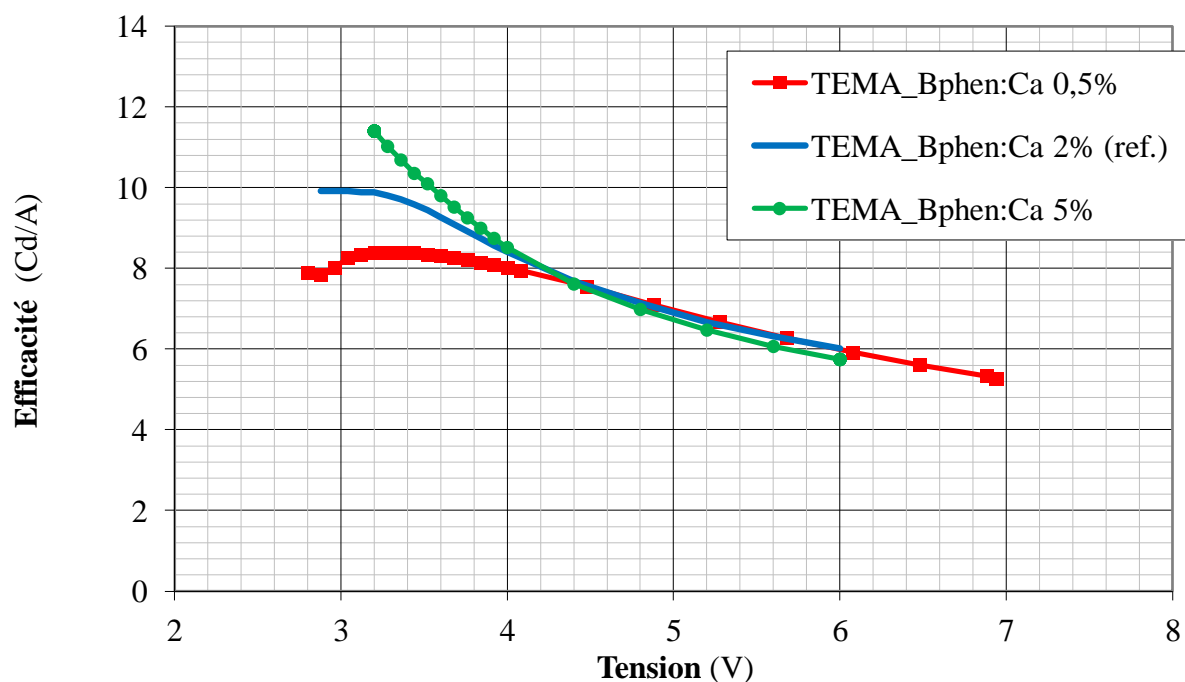
Nous avons alors réalisé 3 dispositifs TEMA complètement identiques, au pourcentage de Ca dans le Bphen près, pour étudier cette fois l'influence du dopage Ca. 0,5, 2 puis 5% de Ca furent ainsi testés. Les résultats électro-optiques sont représentés ci-dessous, figures 4.31 à 4.34.



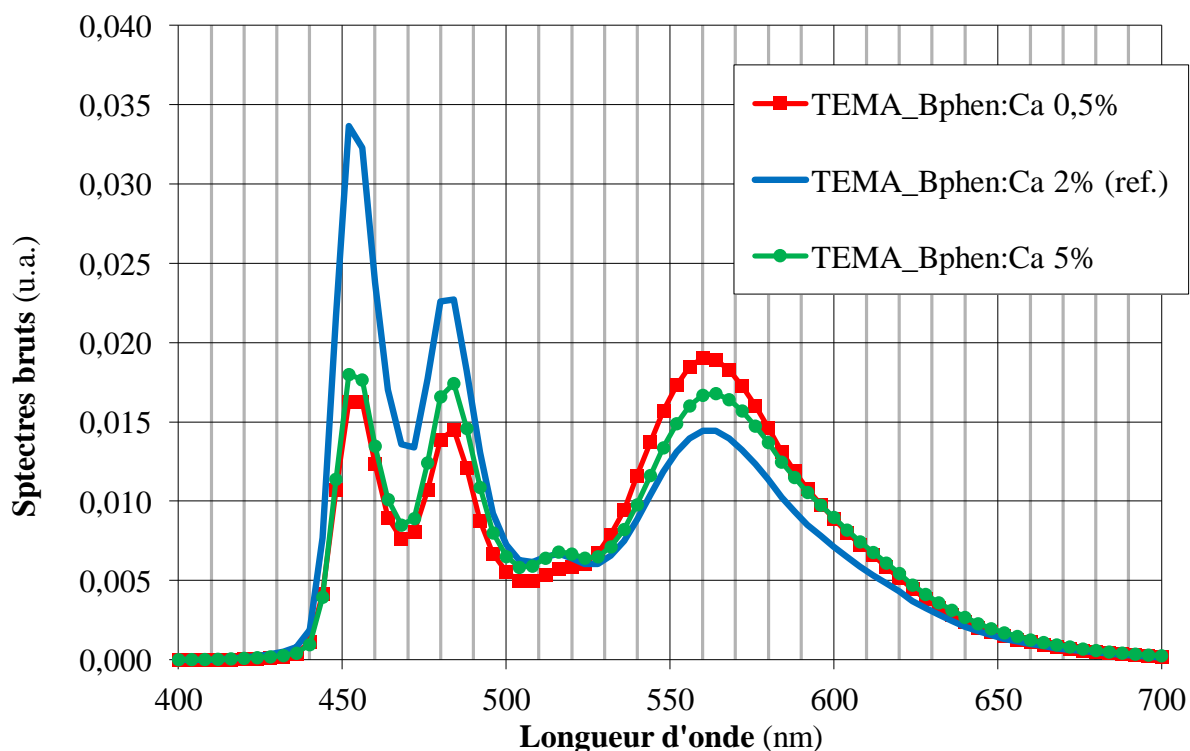
**Fig. 4.31.** Caractéristiques J-V de 3 TEMA identiques où seul le dopage en Ca dans le Bphen est modifié. 0,5% (courbe carrées rouges), 2% (courbe pleine bleue - référence) et 5% (courbe ronds verts) ont été testés et sont représentés ici.



**Fig. 4.32.** Caractéristiques L-V de 3 TEMA identiques où seul le dopage en Ca dans le Bphen est modifié. 0,5% (courbe carrées rouges), 2% (courbe pleine bleue - référence) et 5% (courbe ronds verts) ont été testés et sont représentés ici.



**Fig. 4.33.** Caractéristiques Eff-V de 3 TEMA identiques où seul le dopage en Ca dans le Bphen est modifié. 0,5% (courbe carrées rouges), 2% (courbe pleine bleue - référence) et 5% (courbe ronds verts) ont été testés et sont représentés ici.



**Fig. 4.34.** Spectres d'émission bruts à 10mA/cm<sup>2</sup> de 3 TEMA identiques où seul le dopage en Ca dans le Bphen est modifié. 0,5% (courbe carrées rouges), 2% (courbe pleine bleue - référence) et 5% (courbe ronds verts) ont été testés et sont représentés ici.

Les graphiques ci-dessus (Fig. 4.31 à 4.34) montrent clairement ici une influence non négligeable du pourcentage de dopage en Ca dans le Bphen. Tant sur les caractéristiques J-V, L-V que Eff-V, on remarque nettement que les courbes se croisent toutes autour de 4,4V : en-dessous de ce seuil, les performances électro-optiques sont d'autant meilleures que le dopage est fort du fait d'un excès de courant inefficace engendrant une moindre efficacité ; alors qu'au-dessus, les performances s'améliorent légèrement avec un dopage plus faible. Le spectre d'émission de la figure 4.34 nous montre également l'évolution des pics bleus (double bosse aux alentours de 455 et 485nm) et jaune-orange (vers 560nm) en fonction du dopage Ca. Les amplitudes relatives de chaque pic nous informent alors sur la position probable de la zone de recombinaison. En effet, lorsque l'on s'écarte de 2% de Ca, le pic bleu est fortement diminué et le pic jaune seulement légèrement augmenté, laissant penser que la zone de recombinaison se situe plus proche de l'émetteur jaune.

A la vue des résultats ci-dessus, il apparaît que le pourcentage de F<sub>4</sub>TCNQ n'a pas une grande influence alors que le pourcentage standard de Ca égal à 2% reste le meilleur candidat pour obtenir un dispositif équilibré aux performances aussi bonnes à basses qu'à hautes tensions. Finalement, il apparaît que les dopages optimaux évalués grâce à l'étude par les structures simplifiées (STTB : F<sub>4</sub>TCNQ 1% et Bphen : Ca 2%) sont justifiés dans le cas des dispositifs complets. Sauf mention contraire, nous conserverons donc ces paramètres par défaut pour les expériences décrites dans la suite de ce manuscrit.

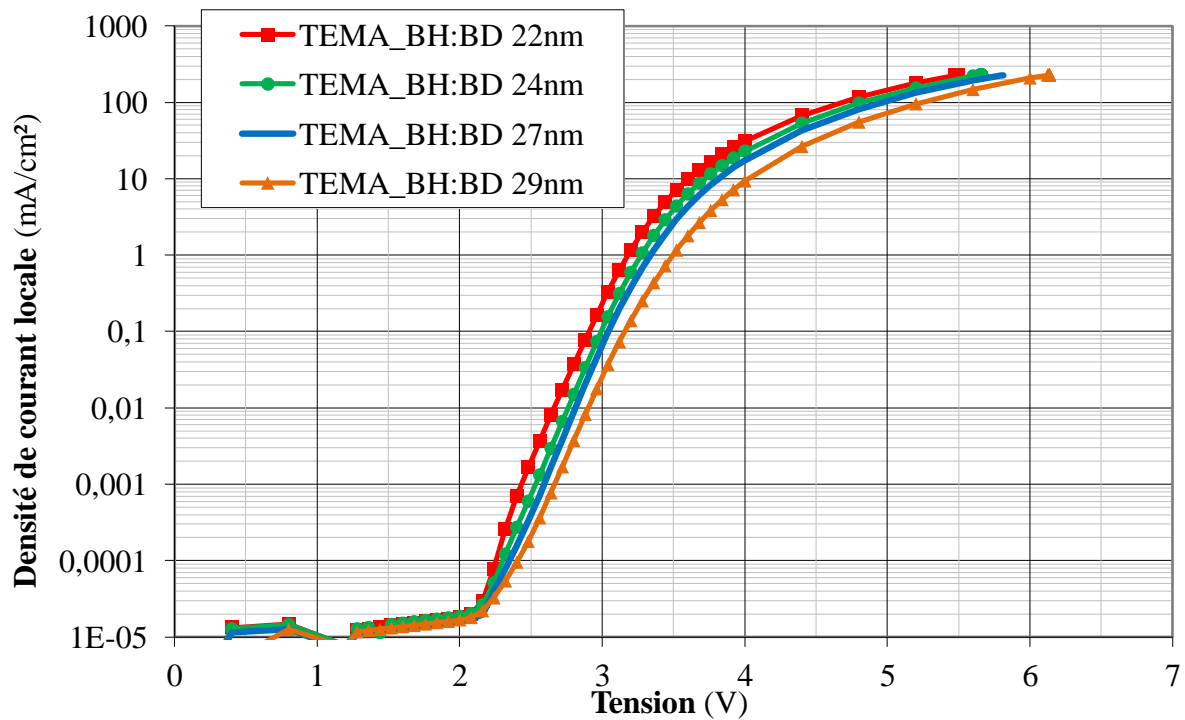
## 2. Optimisation des émetteurs

Nous avons dans la partie précédente défini un couple de couches dopées d'injection (HIL et EIL) comportant des dopages optimaux pour notre empilement. Cependant, l'obtention d'une bonne balance des charges repose également sur l'optimisation de deux autres types de couches organiques dont les émetteurs (le second type, les couches de blocage, sera développé plus loin en partie 3 de ce chapitre). Ainsi nous allons dans cette section étudier l'influence des épaisseurs des émetteurs.

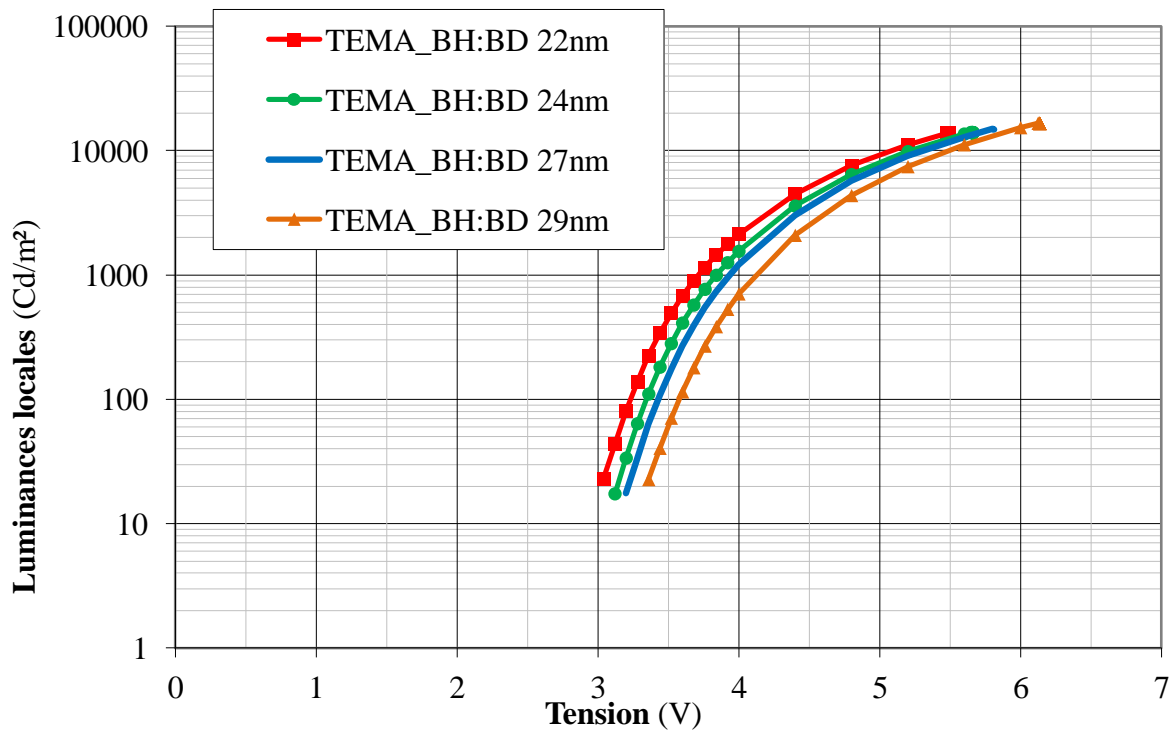
### 2.1. Optimisation de l'émetteur bleu

Cette partie est consacrée à l'étude de l'influence de l'épaisseur de l'émetteur bleu sur les performances électro-optiques initiales mais surtout sur les performances en vieillissement de

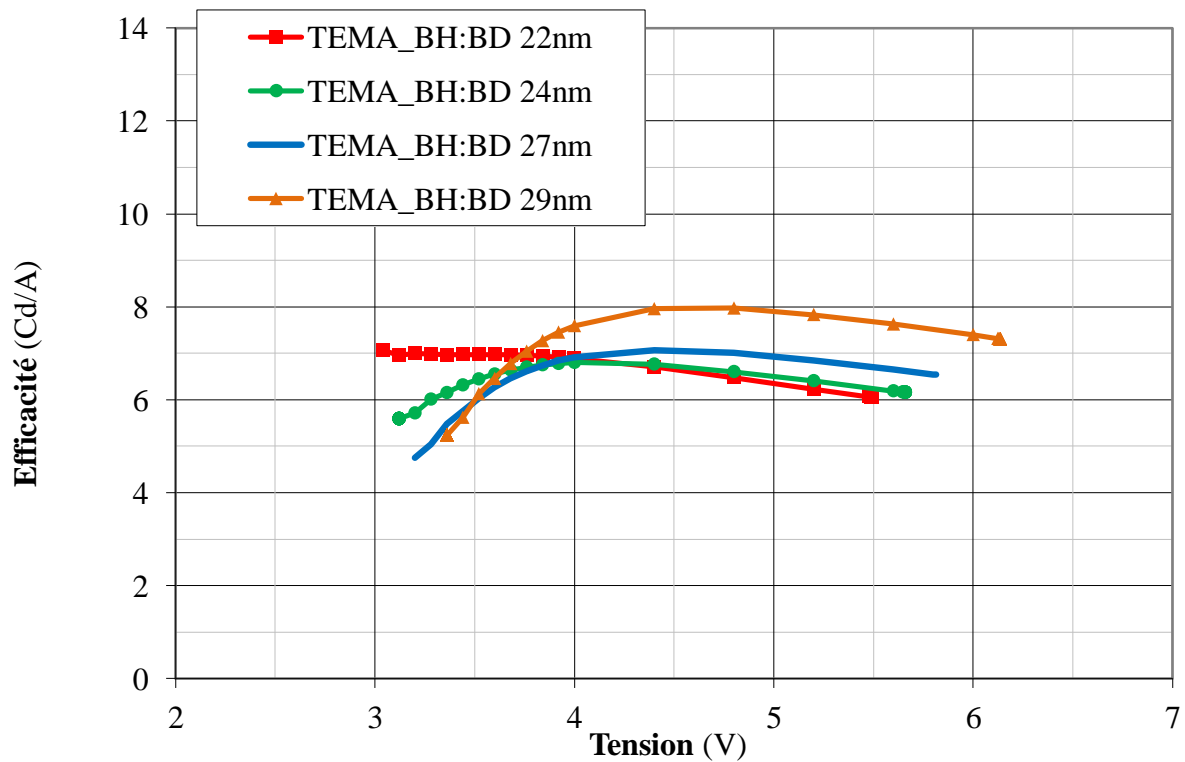
nos structures. L'émetteur utilisé dans cette étude fluoresce autour de 450nm, ce qui lui confère une couleur bleue, et est constitué d'une matrice que l'on notera BH, dopée par un dopant que l'on appellera BD. Nous avons donc analysé les performances de plusieurs TEMA identiques, ne faisant varier que l'épaisseur de cette couche d'émission bleue que l'on notera BH:BD. Le pourcentage de BD sera gardé constant pour cette étude égal à 5%. Les valeurs d'épaisseur que nous avons choisi d'étudier sont les suivantes : 22, 24, 27 et 29nm.



**Fig. 4.35.** Caractéristiques J-V de 4 TEMA identiques dont seule l'épaisseur de l'émetteur bleu BH:BD varie entre 22 et 29nm.



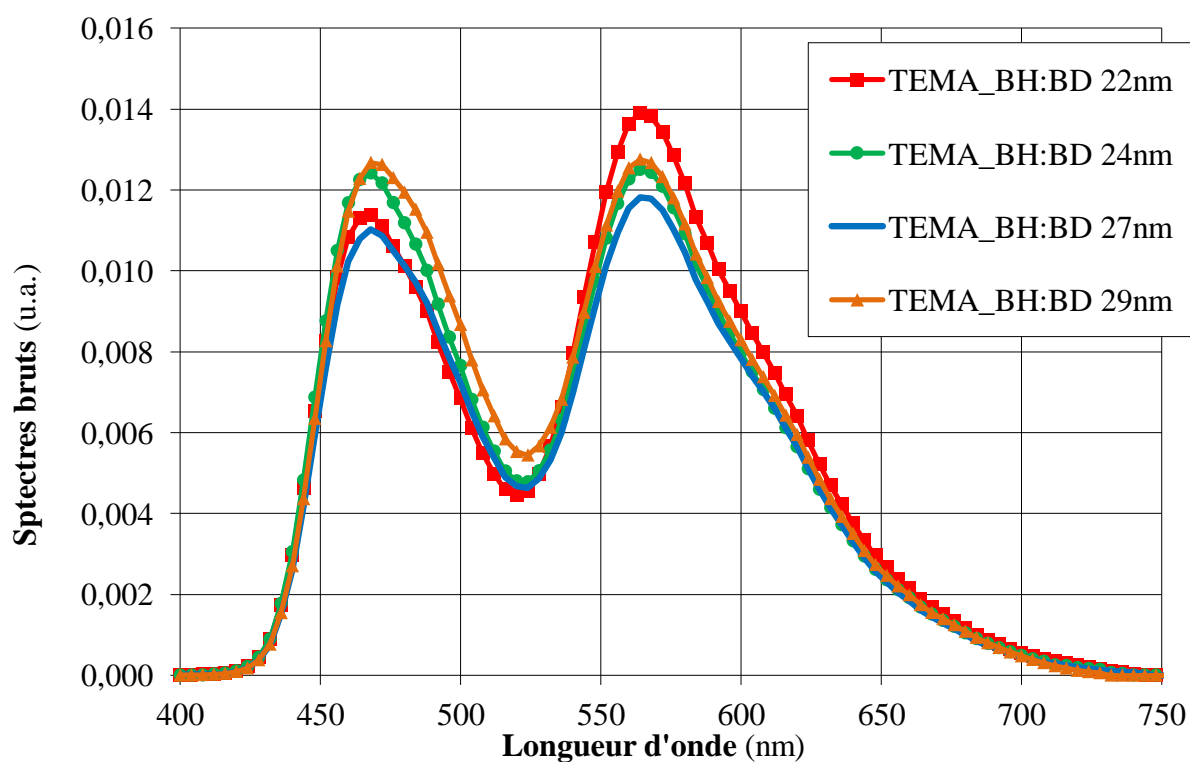
**Fig. 4.36.** Caractéristiques L-V de 4 TEMA identiques dont seule l'épaisseur de l'émetteur bleu BH:BD varie entre 22 et 29nm.



**Fig. 4.37.** Caractéristiques Eff-V de 4 TEMA identiques dont seule l'épaisseur de l'émetteur bleu BH:BD varie entre 22 et 29nm.

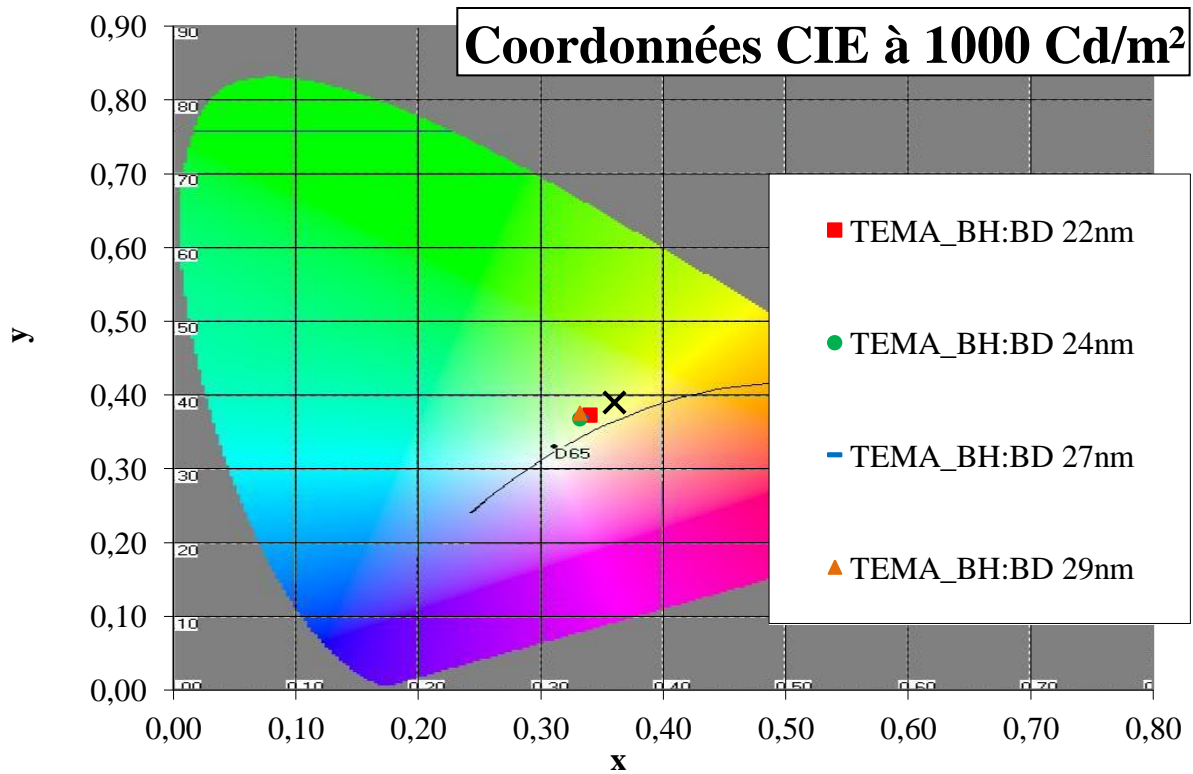
Épaisseur BH:BD (nm)	Perte en luminance après 300heures (conditions stds)	Dérive en tension après 300 heures (conditions stds)
22	14 %	0.22 V
24	14.5 %	0.25 V
27	15 %	0.24 V
29	13.5 %	0.2 V

**Tab. 4.6.** Tableau récapitulatif des résultats en DDV de 4 TEMA identiques dont seule l'épaisseur de l'émetteur bleu BH:BD varie entre 22 et 29nm (selon les procédures standards définies au chapitre 6.4.2 du chapitre 3).



**Fig. 4.38.** Spectres d'émission bruts des 4 TEMA présentant des épaisseurs de BH:BD différentes.





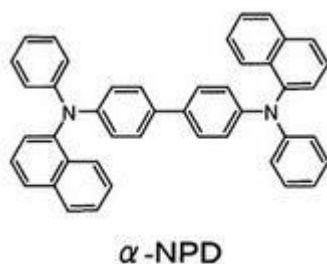
**Fig. 4.39.** Coordonnées colorimétriques dans l'espace CIE des 4 TEMA présentant des épaisseurs de BH:BD différentes.

Les performances électro-optiques initiales de ces 4 dispositifs TEMA montre une influence notable de l'épaisseur du complexe BH:BD. En effet, plus l'épaisseur est importante, plus le redressement de la courbe diminue et donc plus le contraste des dispositifs diminue (cf. Fig. 4.36). L'augmentation de cette épaisseur engendre également une augmentation des tensions de fonctionnement des dispositifs (cf. Fig. 4.35 et 4.36). Les conséquences de cette épaisseur sur les efficacités des dispositifs ne sont pas aussi évidentes. En effet, on remarque que les courbes se coupent autour de 3.8V : avant cette tension, l'augmentation de l'épaisseur ne joue pas en faveur d'une meilleure efficacité ; pour une tension supérieure cependant, il apparaît que l'augmentation de l'épaisseur de BH:BD est bénéfique pour l'efficacité des dispositifs. Nous avons donc testé ces 4 TEMA en DDV (Tab. 4.6) mais aucune influence significative n'est observée. Tous les dispositifs montrent une décroissance de leur luminance équivalente et les dérives en tension sont également très similaires. Ces observations nous montrent que la zone de recombinaison ne semble pas réellement être affectée par ces changements d'épaisseurs. Les figures 4.38 et 4.39, représentant respectivement les spectres d'émission bruts de ces 4 TEMA ainsi que les coordonnées colorimétriques des points couleur de chacun dans l'espace CIE, semblent

confirmer que l'épaisseur de BH:BD, dans les plages de valeurs testées, a peu d'influence sur la couleur de la lumière émise. On peut ainsi en déduire que la zone de recombinaison se situe très probablement plus proche de l'interface avec l'émetteur jaune et que la diffusion des excitons formés en son sein ne se propage pas dans les couches de blocage. Réduire encore l'épaisseur de BH:BD nous permettrait peut-être de mieux confiner la zone de recombinaison mais d'une part nous perdrons en efficacité et d'autre part il est important de garder un peu de marge afin d'éviter toute diffusion des excitons dans la couche de blocage à proximité. En effet, cette couche de blocage est une couche d'Alq<sub>3</sub> qui fluoresce dans le vert : une émission non contrôlée de cette couche serait néfaste à l'obtention d'une bonne colorimétrie de nos dispositifs.

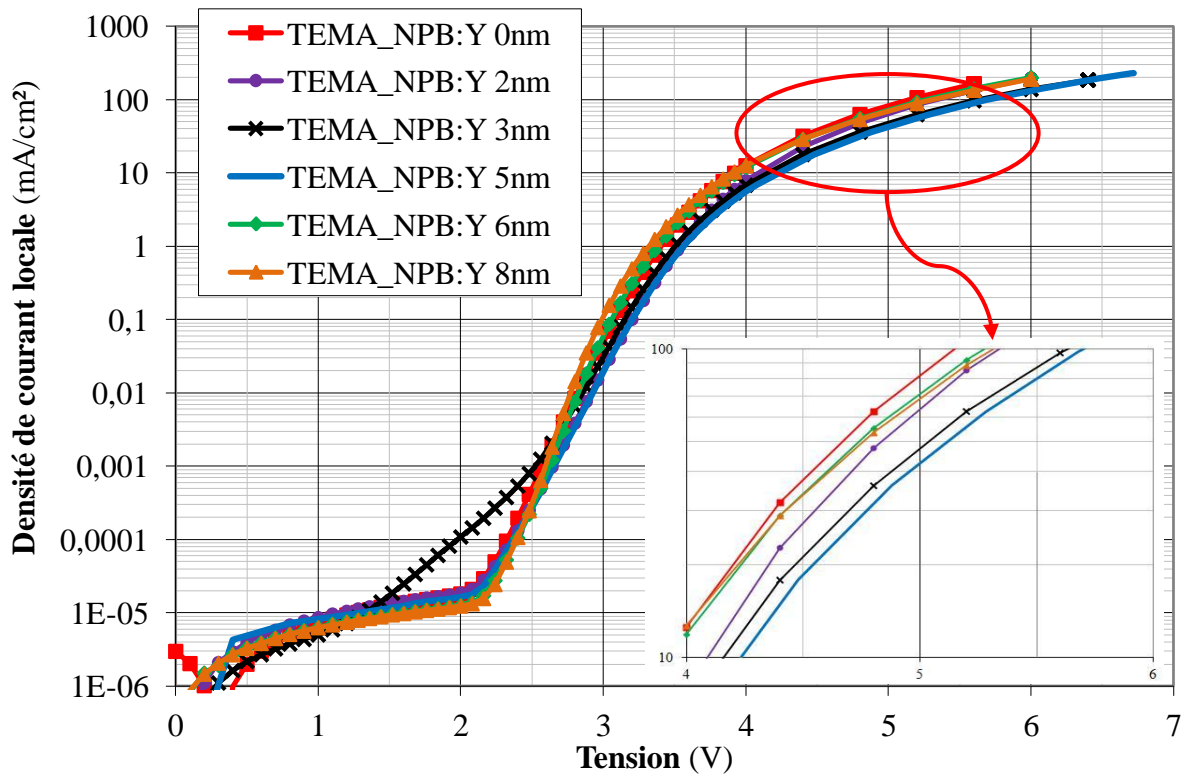
## 2.2. Optimisation de l'émetteur jaune

L'émetteur jaune utilisé dans nos structures est constitué d'un matériau hôte très connu, le NPB ou  $\alpha$ -NPD (cf. formule de la figure 4.40) et sera dopé avec un matériau organique que l'on notera Y.

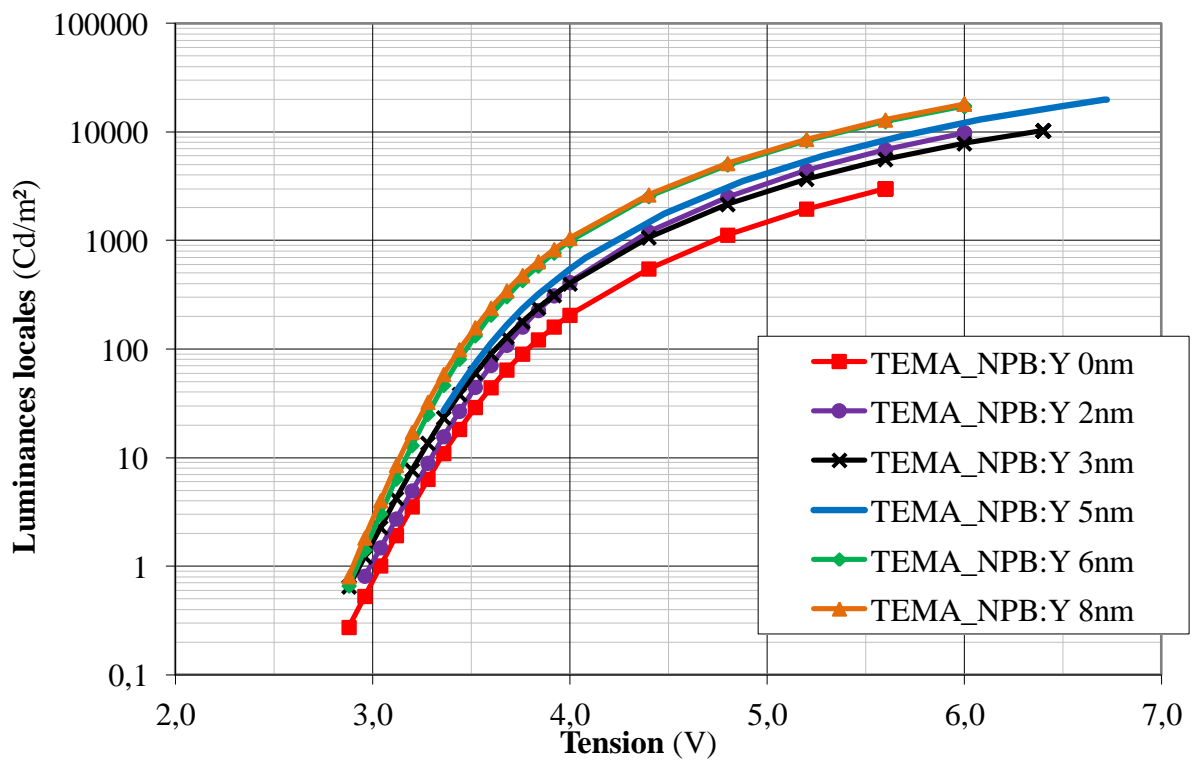


**Fig. 4.40.** Représentation schématique d'une molécule de  $\alpha$ -NPD ou NPB, encore appelée N, N'-Bis-(1-naphthalenyl)-N, N'-bis-phenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine.

Nous avons alors effectué une étude similaire à la précédente mais faisant varier cette fois uniquement l'épaisseur de l'émetteur jaune noté NPB:Y. Le dopage en Y sera conservé constant égal à 1% pour cette étude. L'émetteur bleu restera également inchangé pour ces tests, d'épaisseur 27nm et dopé BD à 5%. Les épaisseurs de NPB:Y testées sont les suivantes : 0, 2, 3, 5, 6 et 8nm.



**Fig. 4.41.** Caractéristiques J-V de 6 TEMA identiques en fonction de l'épaisseur de l'émetteur jaune NPB:Y. Un zoom entre 4 et 6V est également représenté dans l'encadré en bas à droite.



**Fig. 4.42.** Caractéristiques L-V de 6 TEMA identiques en fonction de l'épaisseur de l'émetteur jaune NPB:Y.

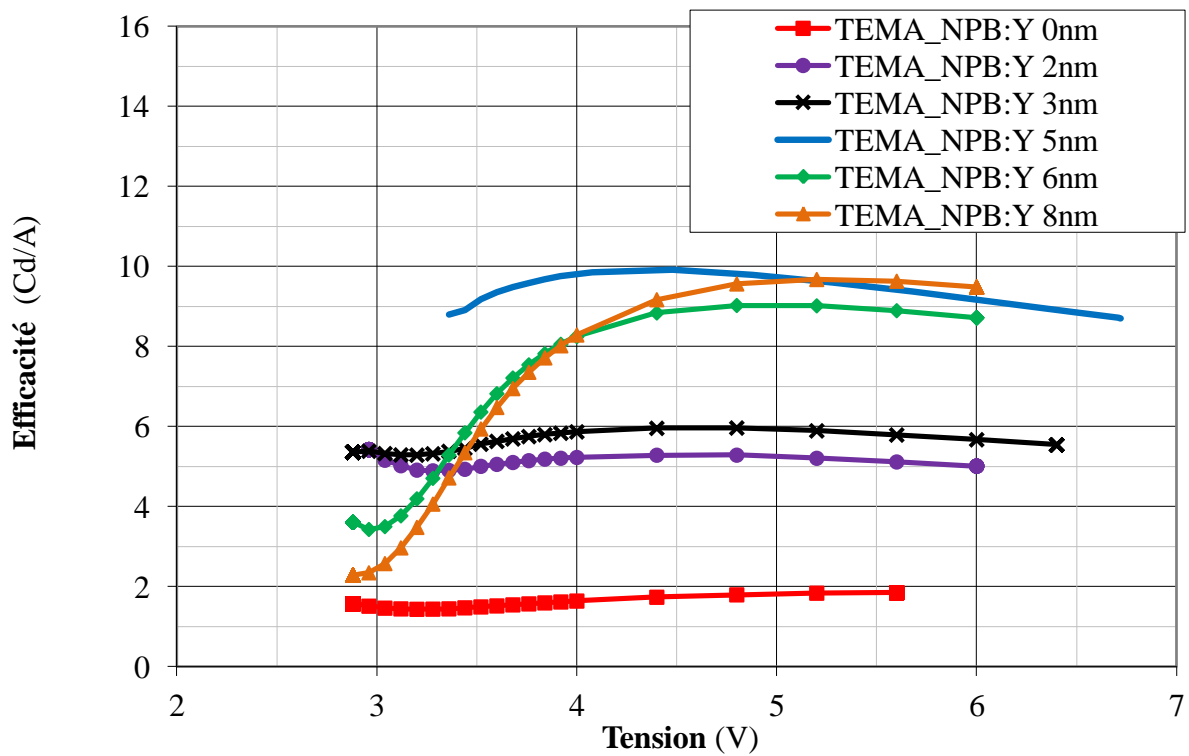


Fig. 4.43. Caractéristiques Eff-V de 6 TEMA identiques en fonction de l'épaisseur de l'émetteur jaune NPB:Y.

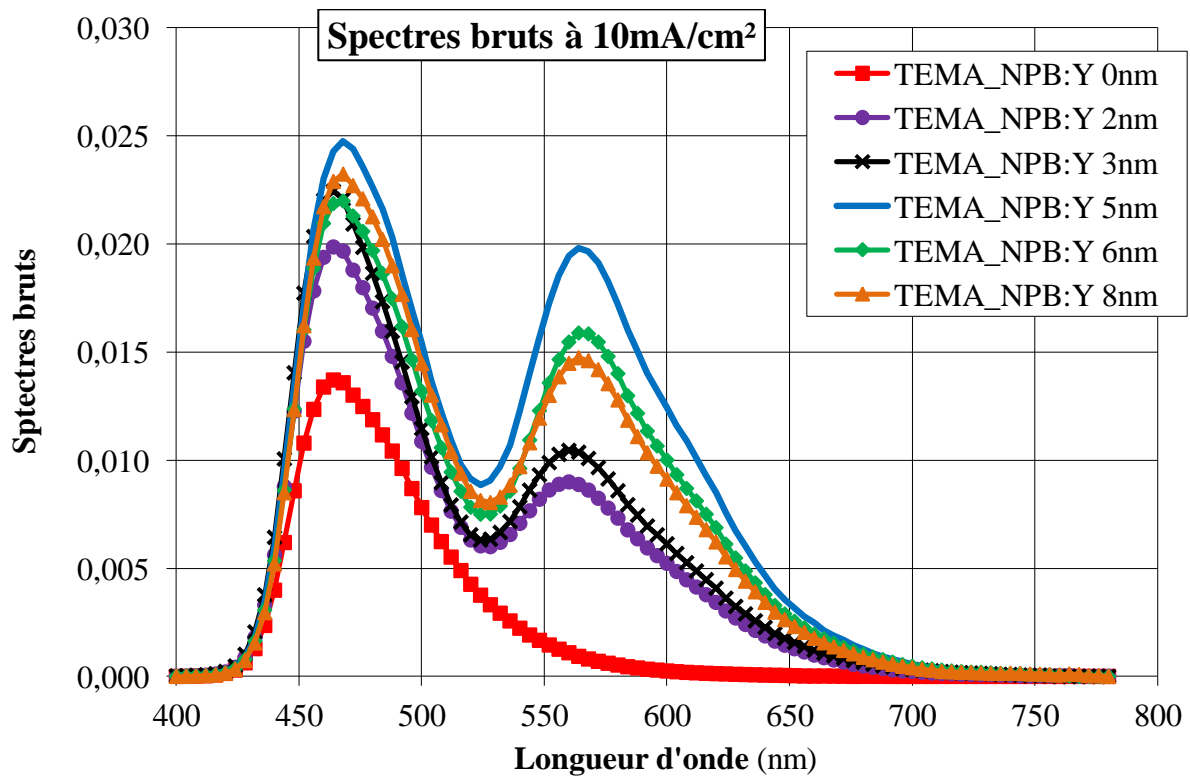
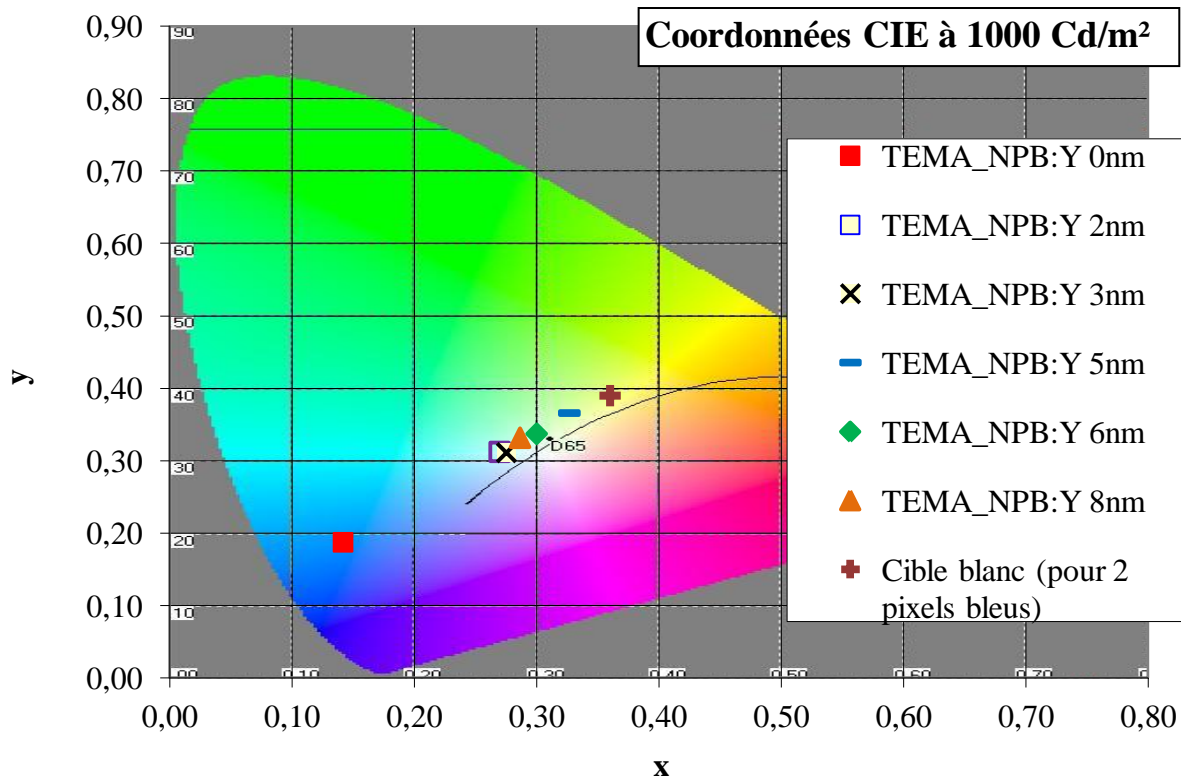


Fig. 4.44. Spectres bruts de 6 TEMA identiques en fonction de l'épaisseur de l'émetteur jaune NPB:Y.



**Fig. 4.45.** Coordonnées colorimétriques dans l'espace CIE des points couleur de chaque TEMA en fonction de l'épaisseur de l'émetteur jaune NPB:Y.

Les caractéristiques électro-optiques initiales de ces 6 TEMA (Fig. 4.41 à 4.45) indiquent clairement une forte dépendance avec l'épaisseur de l'émetteur jaune. Avant d'analyser plus précisément ces caractéristiques, il est important de noter ici que la couche de NPB dopée joue deux rôles très distincts dans notre structure. En effet, elle est à la fois EBL (bloqueuse d'électrons) et matrice de l'EML (couche d'émission). Les électrons provenant de la cathode vont donc être stoppés par cette couche, s'accumulés à l'interface avec l'émetteur bleu puis se recombiner avec les trous. Ceci explique notamment les mauvais résultats des performances du dispositif ne comportant pas de NPB (courbe carrées rouges) : en effet, sans couche de blocage des électrons, les différents porteurs de charge sont très difficilement confinés dans une même zone de recombinaison et une perte notable d'efficacité est observée (Fig. 4.43). On constate alors une forte diminution de l'émission bleue alors que l'épaisseur de la couche de BH:BD est gardée constante (Fig. 4.44). La mauvaise efficacité observée lors de l'absence de NPB est également due au fait que seul l'émetteur bleu, peu efficace, émet dans cette structure.

En termes d'efficacité (Fig. 4.43), on observe une augmentation quand on augmente l'épaisseur jusqu'à 5nm, puis une saturation au-delà de 5nm. Dans le même temps, on

remarque que le pic de l'émission jaune (Fig. 4.44) augmente avec l'épaisseur de NPB jusqu'à un maximum atteint pour 5nm. Le pic du bleu cependant ne varie que peu avec les variations de l'épaisseur de NPB (sauf cas exceptionnel d'absence de NPB expliqué précédemment). Concernant la colorimétrie, il est clair d'après le diagramme CIE (fig. 4.45) que le point colorimétrique le plus proche de la cible (croix droite marron) est celui de la structure comportant 5nm de NPB dopé. Si on fait alors l'hypothèse que les recombinaisons se font à l'interface entre les deux couches d'émission et que les excitons diffusent également de part et d'autre de cette zone d'émission (i.e. que la diffusion des excitons est identiques dans les deux matériaux organiques de chaque côté), ces résultats montrent que la diffusion des excitons dans le NPB n'excède pas les 5nm.

Comme précédemment et car il s'agit du paramètre qui nous intéresse principalement dans cette étude, la durée de vie a également été évaluée en fonction de l'épaisseur de cet émetteur jaune. Les résultats ci-dessous (Tab. 4.7) nous montrent que la DDV augmente considérablement avec l'épaisseur de NPB:Y. La décroissance de luminance semble en effet être atténuée lorsque l'on augmente l'épaisseur de l'émetteur jaune. Cependant, au-delà de 5nm, il semble également que la dérive en tension remonte. Ainsi, tenant compte de ces deux observations et surtout gardant à l'esprit que la colorimétrie est également un paramètre très important pour les futurs microdisplays, nous avons choisi de conserver 5nm comme épaisseur de NPB:Y.

<b>Epaisseur NPB:Y (nm)</b>	<b>Perte en luminance après 300heures (conditions stds)</b>	<b>Dérive en tension après 300 heures (conditions stds)</b>
<b>2</b>	21.5 %	0.4 V
<b>3</b>	19 %	0.34 V
<b>5</b>	13 %	0.2 V
<b>6</b>	13 %	0.22 V
<b>8</b>	11 %	0.24 V

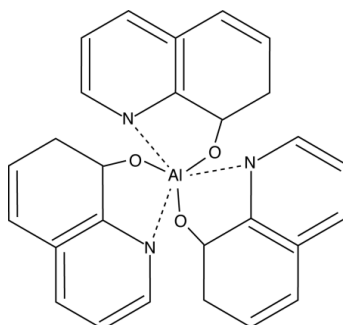
**Tab. 4.7.** Tableau récapitulatif des résultats en DDV de 5 TEMA identiques dont seule l'épaisseur de l'émetteur jaune NPB:Y varie entre 2 et 8nm (selon les procédures standards définies au chapitre 6.4.2 du chapitre 3).

### 3. Choix des bloqueurs de charges

Comme nous l'avons vu dans la section précédente, la matrice de l'émetteur jaune, le NPB, est également la couche de blocage des électrons. Nous avons donc déjà optimisé son épaisseur dans le cadre de l'optimisation des émetteurs. Nous nous concentrerons alors dans cette partie à l'étude du deuxième bloqueur, la HBL. Nous commencerons ainsi par étudier les performances de l'Alq<sub>3</sub> en tant que HBL car ce matériau a été et est toujours un matériau de référence dans l'étude et la réalisation d'OLED. Ensuite, nous testerons de la même manière plusieurs autres couches de blocage et statuerons sur leurs performances initiales mais également en vieillissement.

#### 3.1. Le cas de l'Alq<sub>3</sub>

L'Alq<sub>3</sub> est un matériau historique dans le domaine des OLED (Fig. 4.49). Constituant de base de la première SMOLED réalisée par Tang et Van Slyke en 1987, il est connu pour conduire relativement bien les électrons mais sa mobilité de trous très faible lui confère également souvent un statut de bloqueur de trous [11].

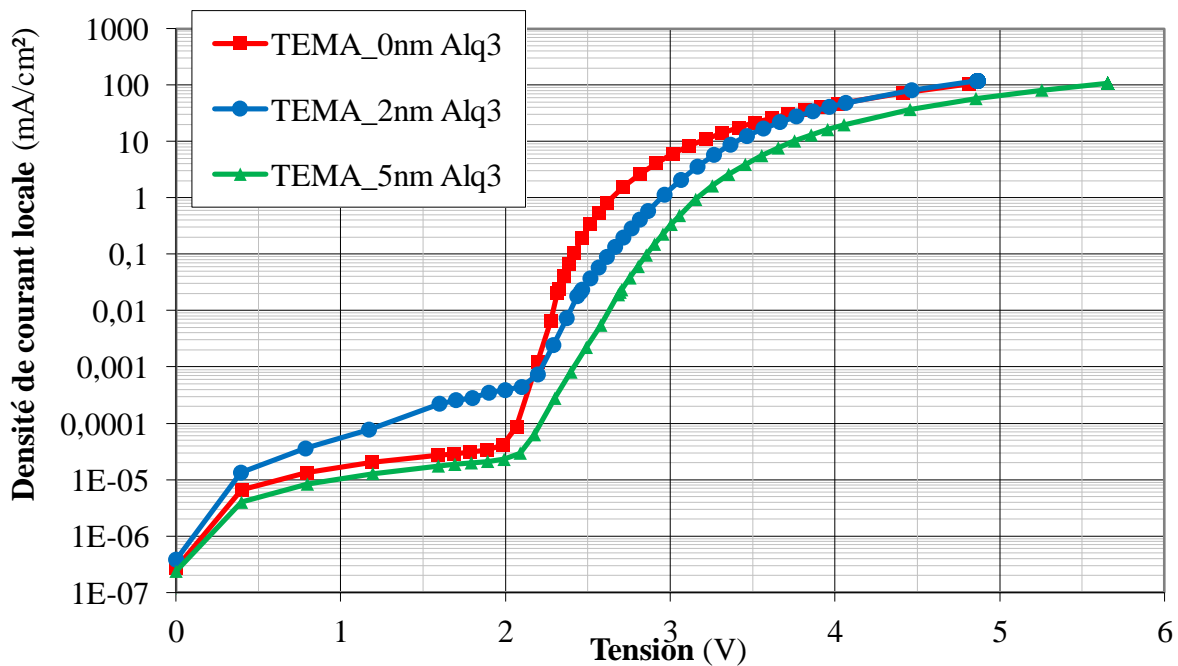


**Fig. 4.46.** Représentation schématique d'une molécule d'Alq<sub>3</sub>, encore appelée Tris (8-hydroxy-quinolino) aluminium.

L'étude de l'influence de cette couche en Alq<sub>3</sub> dans nos structures se compose de trois parties. D'abord, nous étudierons l'influence de son épaisseur dans un empilement standard blanc. Dans une seconde partie, nous utiliserons des structures simplifiées de type bicouche pour qualifier le comportement bloqueur de ce matériau et tenter d'évaluer son influence sur la dérive en tension induite lors des tests en vieillissement. Et finalement, une troisième partie sera consacrée à l'étude en température de dispositifs comportant de l'Alq<sub>3</sub>.

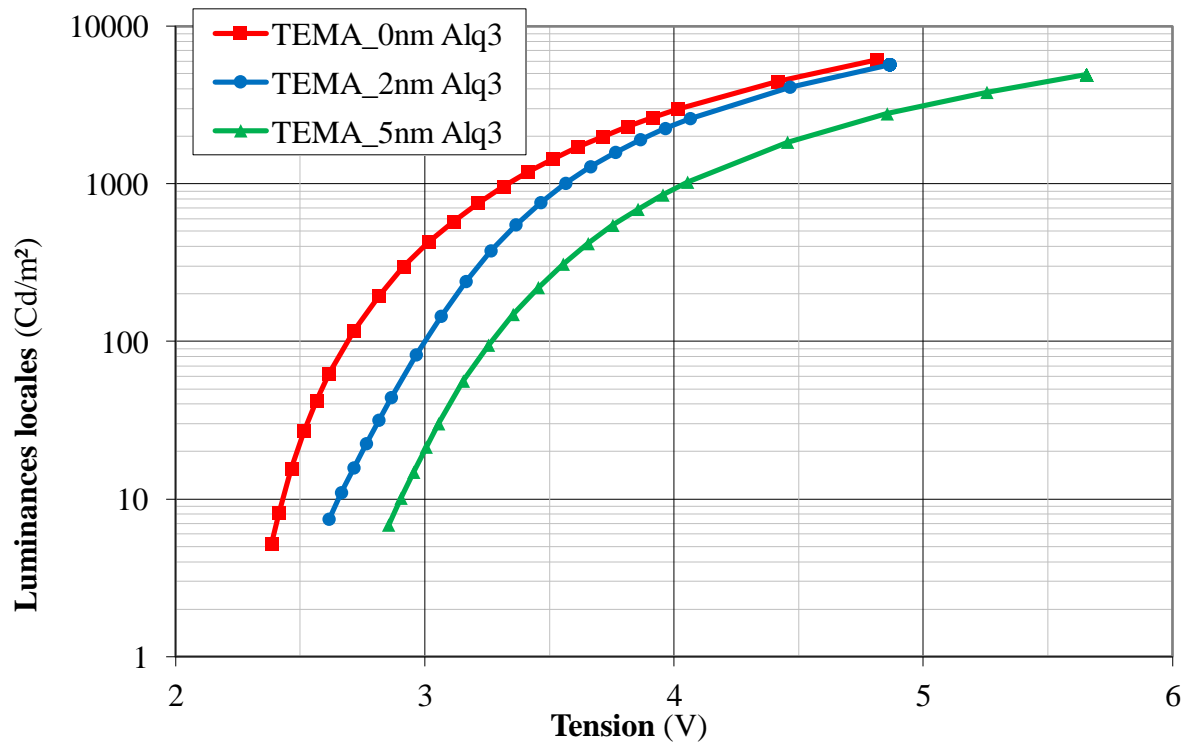
### 3.1.1. Etude de l'influence de l'épaisseur d'Alq<sub>3</sub>

Nous avons réalisé une étude faisant varier l'épaisseur de la couche HBL, ici en Alq<sub>3</sub>, dans notre structure blanche. 0, 2 et 5nm d'épaisseur furent testées. Les résultats électro-optiques initiaux sont représentés ci-dessous, figures 4.47 à 4.49. Les performances diminuent avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'Alq<sub>3</sub>. En effet, on comprend que plus cette couche est épaisse, plus la mobilité des porteurs (et notamment des trous) est réduite, rendant l'empilement globalement plus résistif : les courbes s'affaissent et les tensions de fonctionnement augmentent. Les spectres d'émission de ces 3 échantillons sont représentés sur la figure 4.50. On remarque une légère influence de l'épaisseur d'Alq<sub>3</sub> sur l'émission du jaune mais quant à l'émission du bleu, aucune influence ne semble significative. Finalement il semble que l'épaisseur d'Alq<sub>3</sub> n'influe que peu sur l'efficacité et la colorimétrie de la structure ici étudiée. Se pose alors la question du véritable comportement bloqueur de ce matériau. Seul un effet notable sur les caractéristiques J-V s'avère significatif, révélant une couche assez résistive.

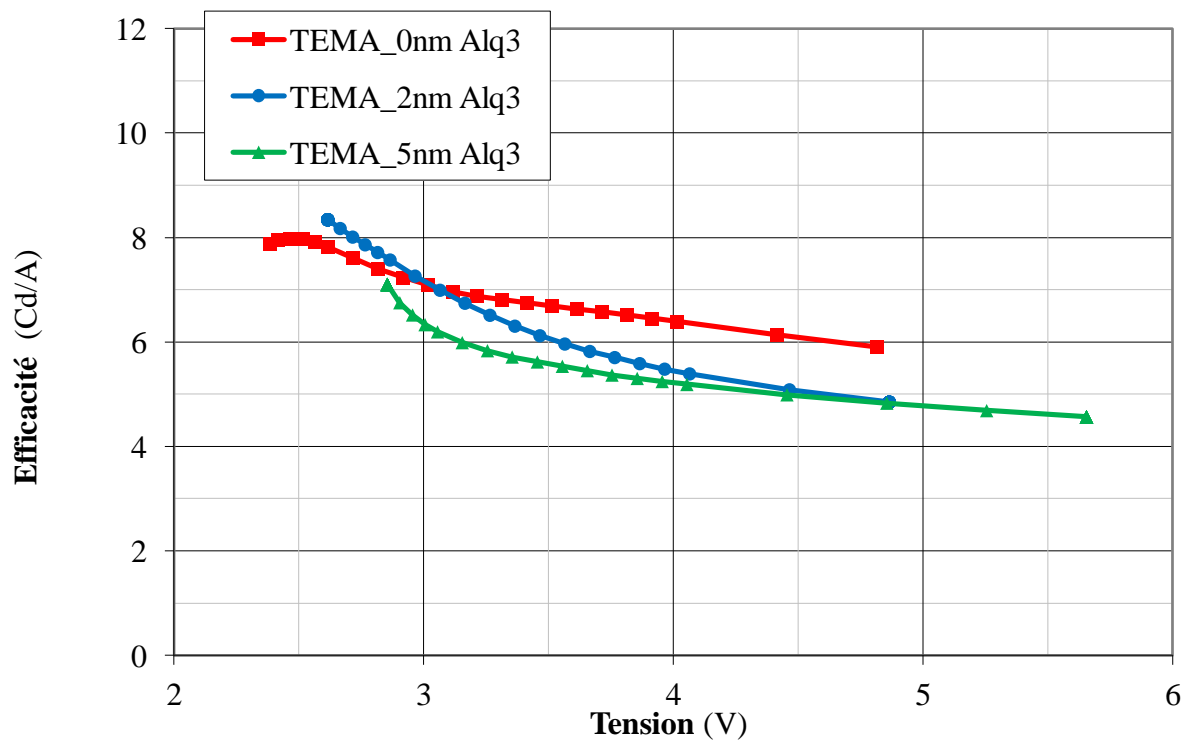


**Fig. 4.47.** Caractéristiques J-V de 3 TEMA identiques en fonction de l'épaisseur de la couche HBL en Alq<sub>3</sub> utilisée.

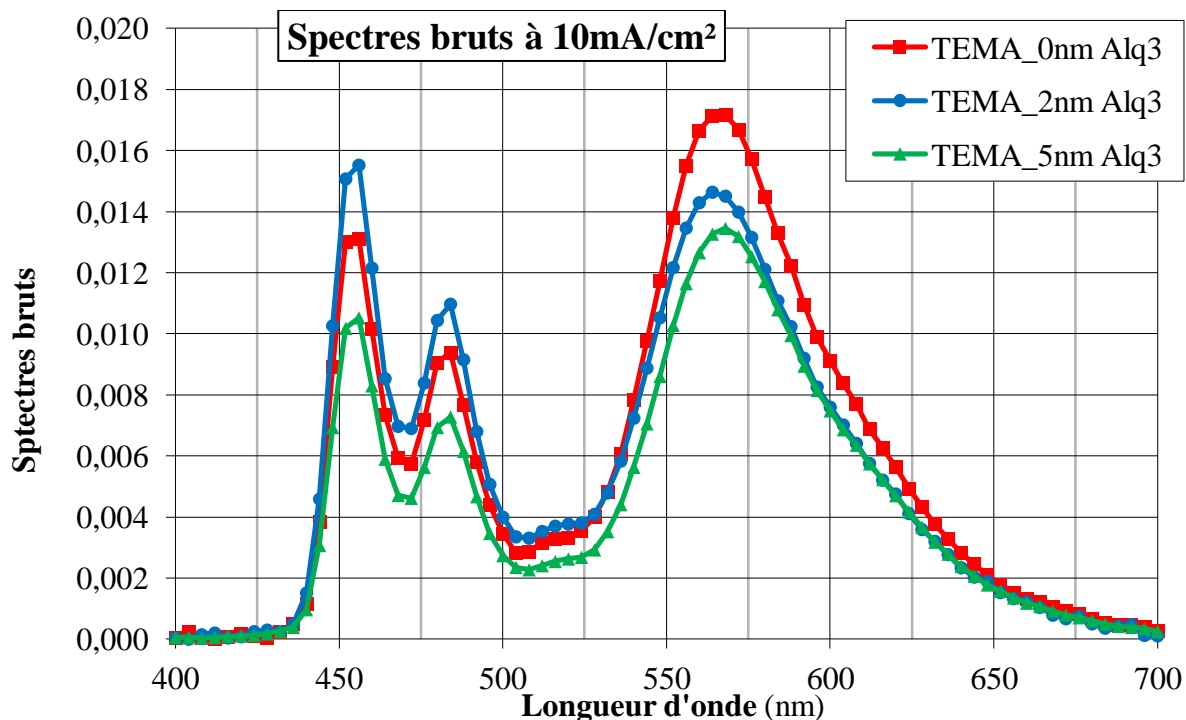




**Fig. 4.48.** Caractéristiques L-V de 3 TEMA identiques en fonction de l'épaisseur de la couche HBL en Alq<sub>3</sub> utilisée.



**Fig. 4.49.** Caractéristiques Eff-V de 3 TEMA identiques en fonction de l'épaisseur de la couche HBL en Alq<sub>3</sub> utilisée.



**Fig. 4.50.** Caractéristiques Eff-V de 3 TEMA identiques en fonction de l'épaisseur de la couche HBL en Alq<sub>3</sub> utilisée.

Nous avons alors testé ces 3 dispositifs en vieillissement. Les résultats compilés dans le tableau 4.8 ci-dessous nous montrent alors que la durée de vie des dispositifs est d'autant meilleure que la couche d'Alq<sub>3</sub> est épaisse. Concernant la dérive en tension, elle est diminuée lorsque l'on a effectivement une épaisseur non nulle d'Alq<sub>3</sub> (on passe de 0.4V à 0.25V) mais ne semble pas être affectée par l'épaisseur même de la couche.

Epaisseur Alq <sub>3</sub> (nm)	Perte en luminance après 300heures (conditions stds)	Dérive en tension après 300 heures (conditions stds)
0	15.5 %	0.4 V
2	12 %	0.25 V
5	9 %	0.25 V

**Tab. 4.8.** Tableau récapitulatif des résultats en DDV de 3 TEMA identiques où seule l'épaisseur de la couche de blocage des trous en Alq<sub>3</sub> varie entre 0 et 5nm (selon les procédures standards définies au chapitre 6.4.2 du chapitre 3).

Ainsi il semble que l'on doive choisir une épaisseur d'Alq<sub>3</sub> la plus faible possible pour l'obtention de bonnes caractéristiques initiales (i.e. des faibles tensions de fonctionnement) mais au contraire, une épaisseur plus importante entraîne de meilleurs résultats en vieillissement.

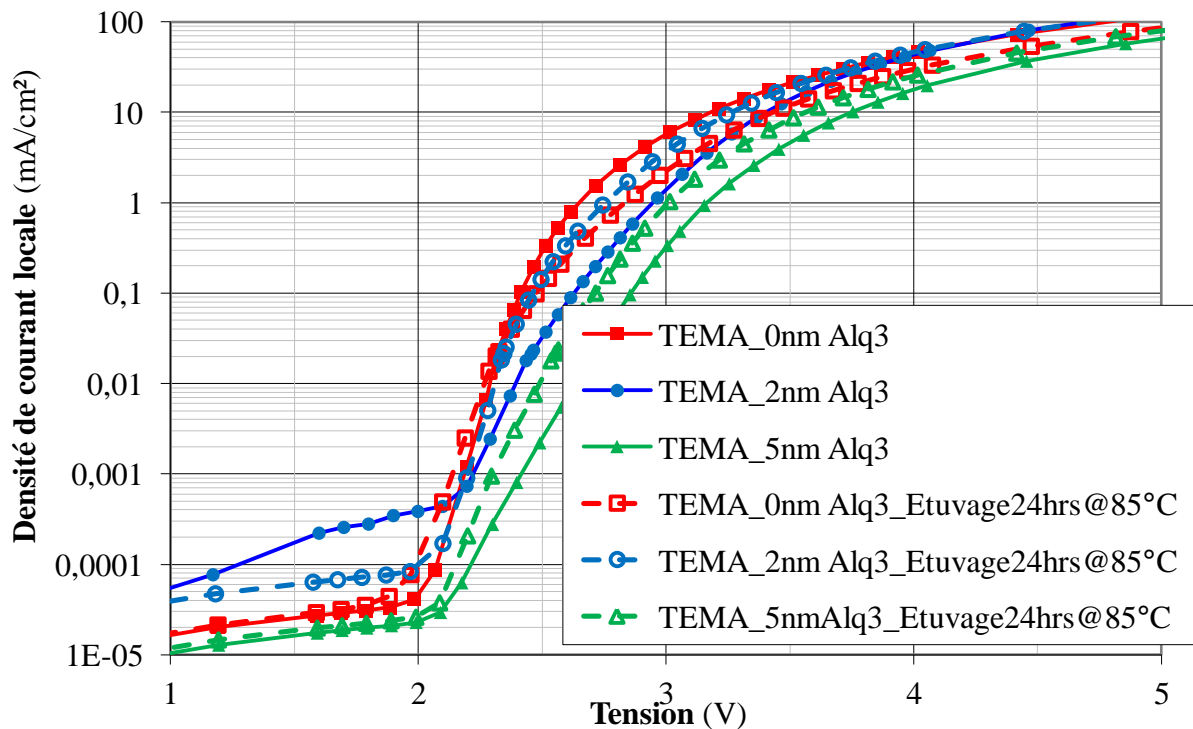
### 3.1.2. Etude du comportement de l'Alq<sub>3</sub> en durée de vie

Dans cette partie, nous avons étudié le comportement de l'Alq<sub>3</sub> comme HBL. En effet, en utilisant des structures bicouches comme définie au chapitre 3, paragraphe 5.3, nous avons pu analyser la dégradation en fonction du temps de ces dispositifs et corrélérer leur dérive en tension (pendant leur vieillissement à courant constant) à l'utilisation de l'Alq<sub>3</sub> comme couche de blocage des trous.

Cette étude a fait l'objet d'une publication [10] et il sera ainsi demandé au lecteur de se reporter à la partie Publication en fin de ce manuscrit ({2}) où l'intégralité de ce papier est disponible. Nous avons d'abord analysé deux structures MOM pour confirmer la présence de contacts ohmiques entre les couches d'injections dopées et les électrodes. Nous avons ensuite montré que ces dispositifs élémentaires n'engendraient aucune dérive en tension en fonction du temps (à courant constant). Nous avons alors réalisé deux structures bicouches pour tester les propriétés de blocage de l'Alq<sub>3</sub> mais également du NPB (non dopé) à titre de comparaison. Les conclusions montrent que la dérive en tension au cours du temps engendrée par le dispositif de type « Alq<sub>3</sub>/Bphen dopé » est supérieure d'un facteur 3 à la dérive en tension observé sur le dispositif « STTB dopé/NPB ». Nous avons donc conclu que l'Alq<sub>3</sub> était un matériau critique dans notre structure et qu'il était potentiellement responsable pour une grande partie de la dérive en tension observée sur les microdisplays pendant leur vieillissement. Une des explications possibles à cette dégradation et initialement développée par Popovic et al [12], suppose que l'Alq<sub>3</sub> parcouru par des trous engendre la formation d'espèces cationiques de type Alq<sub>3</sub><sup>+</sup> se révélant particulièrement instables et dont la dégradation s'avère critique pour l'émission de lumière.

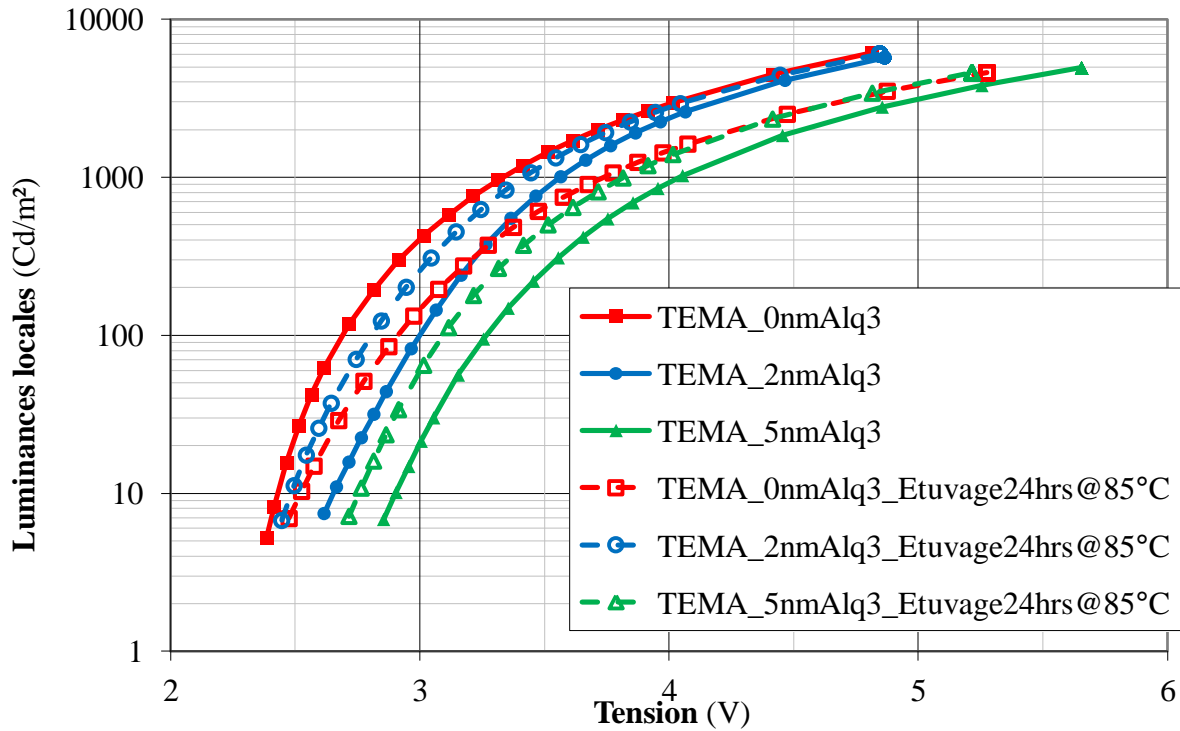
### 3.1.3. Etude en température de dispositif à base d'Alq<sub>3</sub>

Nous avons réalisé ici une étude en température afin de vérifier l'idée selon laquelle l'Alq<sub>3</sub>, qui est un chélate<sup>17</sup> métallique, protégerait les émetteurs de potentielles diffusions du calcium présent dans l'EIL. Des travaux antérieurs ont en effet montré que le dopage de l'Alq<sub>3</sub> par du Ca était très difficile voire impossible à obtenir, ce qui justifierait ainsi l'effet barrière engendré par l'Alq<sub>3</sub>. Afin de vérifier cette hypothèse selon laquelle l'Alq<sub>3</sub> serait indispensable à la stabilité opérationnelle de nos dispositifs OLED, nous avons donc mené une étude en température. Les 3 échantillons utilisés précédemment (cf. paragraphe 3.1.1 ci-dessus) ont été conservés dans une étuve sèche, à 85°C, pendant 24 heures. Les caractéristiques électro-optiques ont été mesurées en sortie de ce test et sont comparées ici aux performances initiales (Fig. 4.51).



**Fig. 4.51.** Caractéristiques J-V de 3 TEMA identiques en fonction de l'épaisseur d'Alq<sub>3</sub> utilisée, avant et après un étuvage sec de 24 heures à 85°C.

<sup>17</sup> **Chélate** : Il s'agit d'un complexe liant un cation métallique (dit chélaté) à un ligand (dit chélateur) formé lors d'un processus physico-chimique appelé chélation. La spécificité de ce chélate est la présence d'au moins deux liaisons de coordination entre le cation métallique et le chélateur définissant ainsi une sorte de cycle.



**Fig. 4.52.** Caractéristiques L-V de 3 TEMA identiques en fonction de l'épaisseur d'Alq<sub>3</sub> utilisée, avant et après un étuvage sec de 24 heures à 85°C.

L'effet de la couche d'Alq<sub>3</sub> sur la stabilité en température des dispositifs est très net. Sans cette couche d'Alq<sub>3</sub>, les performances électro-optiques diminuent après étuvage : les courbes J-V et L-V se décalent vers les plus hautes tensions, attestant d'une dégradation du dispositif. Lorsque l'on ajoute une couche d'Alq<sub>3</sub>, on observe alors cette fois une amélioration des performances après étuvage. Les tensions de fonctionnement semblent en effet réduites d'environ 0.2-0.3V. L'amélioration des performances d'une OLED après un stockage en température a en effet déjà été identifiée et discutée largement dans la littérature [13]. Les phénomènes d'interdiffusion opérant aux interfaces sont généralement l'explication avancée. Dans notre cas, l'amélioration n'étant visible qu'en présence d'une couche d'Alq<sub>3</sub>, nous pouvons supposer que la diffusion du Ca est également un facteur à prendre ici en compte. En effet, les atomes de calcium, relativement légers, sont connus dans le domaine de la microélectronique pour diffuser largement, notamment dans le silicium [14]. Notons aussi ici que ces phénomènes ne peuvent être imputables à l'Alq<sub>3</sub> même ou à une potentielle dégradation à cause de la température, car la T<sub>G</sub> de celui-ci avoisine les 180°C. Ainsi les effets observés ne peuvent être attribués à une vitrification de l'Alq<sub>3</sub> pour une température de stockage ne dépassant pas les 85°C. On peut donc supposer que les atomes de Ca migrent en direction des interfaces sous l'effet de la température et plus particulièrement en direction de

l'interface entre le Bphen et la cathode, traduisant ainsi une potentielle réduction de la barrière d'injection vue par les trous et expliquant notamment la diminution des tensions de fonctionnement des dispositifs après ce stockage en température.

Cette étude nous a ainsi permis de montrer l'intérêt d'une couche de blocage en Alq<sub>3</sub> dans la stabilité de nos dispositifs. De plus, les procédés d'encapsulation utilisés pour protéger les microdisplays s'opérant à une température proche de 85°C, l'optimisation de leur durée a également servi à améliorer les performances et la stabilité des micro-écrans OLED.

Malgré l'intérêt certain, démontré dans le paragraphe précédent, de l'utilisation de l'Alq<sub>3</sub> comme barrière de protection contre la diffusion du Ca, il ne faut pas oublier les résultats montrant l'influence de cette couche sur la dérive en tension des microdisplays OLED et son intérêt limité quant au blocage des trous (cf. partie 3.1.2). Ainsi, les études menées précédemment nous ont en outre permis de définir plusieurs critères pour le choix d'un meilleur candidat. La liste ci-dessous indique de manière non exhaustive les paramètres cruciaux à prendre en compte pour le choix d'une bonne HBL, adaptée à notre structure blanche et à ses contraintes (on ne spécifiera pas ici le coût mais dans l'optique d'un développement industriel, il s'agit également d'un critère important) :

- une T<sub>G</sub> au moins égale à 100°C (pour supporter les procédés d'encapsulation)
- un niveau HOMO suffisamment profond (pour bloquer correctement les trous)
- un niveau LUMO adapté à la structure / une conductivité des électrons suffisante haute
- un métal chélate (dans notre cas où l'EIL est dopée au Ca)

## 4. Optimisation du procédé de dépôt

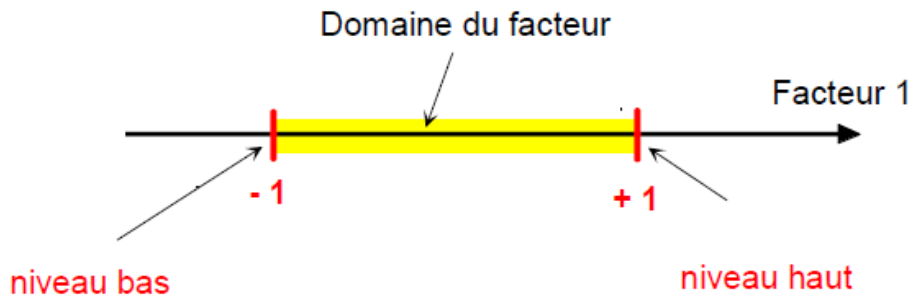
Nous avons jusqu'ici optimisé indépendamment chaque partie de notre structure OLED afin d'en améliorer les performances électro-optiques initiales, avec pour principal objectif la réduction de sa dégradation au cours du temps. Ici nous avons mené une étude visant à caractériser l'influence de certaines fluctuations que pourraient subir la structure pendant l'évaporation de ses matériaux. Du dépôt des matériaux organiques jusqu'à celui de la cathode, l'influence de chaque épaisseur et de chaque dopage a été étudiée par une étude appelée DOE pour *Design Of Experiment*. Ce plan d'expérience consiste à organiser au mieux

le nombre d'essais nécessaires à la compréhension des effets liant une grandeur d'intérêt à des variables. Dans notre cas, on cherchera à étudier les effets de la variabilité process, i.e. la variabilité des épaisseurs réellement déposées ou des dopages réellement effectués, sur les performances électro-optiques initiales mais également sur la durée de vie de la structure. Plus qu'un simple outil servant à qualifier les potentielles variations inhérentes aux dépôts des matériaux, il s'agit également d'une étude approfondie pouvant nous renseigner sur la criticité de ces matériaux ou de ces dopages, mais également nous montrer les directions à prendre en vue d'optimiser la structure.

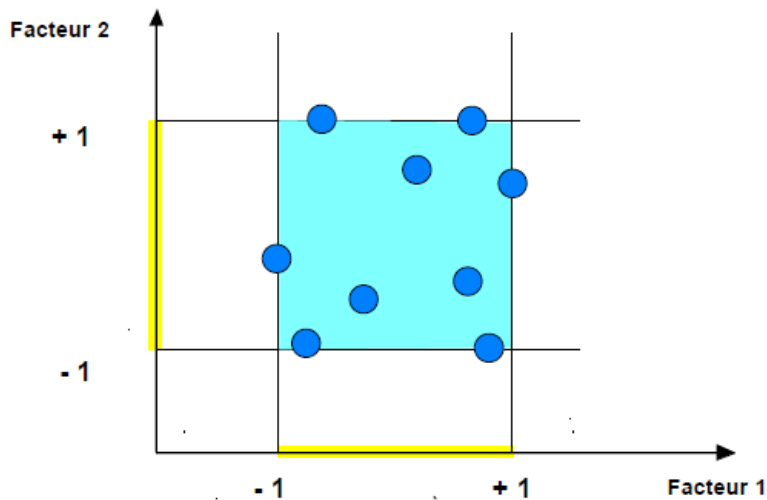
#### **4.1. Définition du 'Design of experiments'**

Le but de cette étude est de minimiser le nombre d'expériences pour en tirer un maximum d'informations. Pour cela, il faudra suivre des règles mathématiques et adopter une démarche rigoureuse. D'abord, il convient de bien définir l'ensemble des paramètres variables qui nous intéresse : on les appelle les 'facteurs'. Ensuite, il est également important de définir correctement les grandeurs d'intérêt, c'est-à-dire les grandeurs susceptibles d'être influencées par les facteurs précédemment définis : on les appelle les 'réponses'. En outre, la compréhension des plans d'expérience s'appuie sur deux notions essentielles : celle d'espace expérimental et celle de modélisation mathématique des grandeurs étudiées.

La notion d'espace expérimental repose sur le choix de niveaux supérieurs et inférieurs définissant les variations minimales et maximales que prendra chaque facteur pendant l'étude. Par exemple, pour un facteur 1, on choisira un niveau inférieur, que l'on notera -1 et que l'on appellera niveau bas, et un niveau supérieur, que l'on notera +1 et que l'on appellera de la même manière niveau haut. La distance entre ces deux niveaux (i.e. l'ensemble des valeurs comprises entre ces deux niveaux) sera notée domaine du facteur 1 (cf. Fig. 4.53). Lorsque l'influence de plusieurs facteurs sur une réponse est nécessaire, il suffit d'ajouter les contributions de chaque domaine (sur des axes gradués, toujours les uns orthogonaux aux autres) et ainsi l'ensemble des domaines de chaque facteur représente l'espace expérimental de l'étude. La figure 4.54 est un exemple d'espace expérimental pour 2 facteurs avec la position des expériences réalisées.



**Fig. 4.53.** Représentation schématique de la notion de domaine d'un facteur.



**Fig. 4.54.** Représentation schématique de l'espace expérimental (zone bleue) d'un DOE à 2 facteurs. Les ronds bleus représentent les points expérimentaux disposés dans le domaine d'étude défini par l'expérimentateur.

La notion de modélisation mathématique repose quant à elle sur le choix d'un modèle reliant la réponse aux facteurs choisis. De nombreux modèles existent et sont applicables suivant le type d'étude mené. Dans notre cas, du fait d'un grand nombre de facteurs mais également de réponses, nous avons choisi une méthodologie dite de « criblage » ou encore de « screening » qui consiste à faire varier simplement chaque facteur selon deux niveaux, le niveau bas et le niveau haut. Ainsi, nous pourrions utiliser comme matrice d'expérience la matrice d'Hadamard, qui est une matrice carrée, composée uniquement de coefficients égaux à 1 ou -1 et dont les lignes sont toutes orthogonales entre elles.

Concernant l'influence des facteurs sur une réponse, il convient également de déterminer la qualité d'un effet et de déterminer les paramètres à prendre en compte pour distinguer un facteur significatif d'un facteur dont l'influence sera jugée comme non significative. Pour



cela, nous utiliserons la méthode de Lenth [15]. Cette approche consiste à estimer une pseudo-erreur-type afin de mettre en œuvre un test statistique dont le résultat se traduit sous forme graphique par une sorte de carte de contrôle. Ainsi si un effet est supérieur à cette pseudo-erreur alors il sera considéré comme ayant un impact significatif sur le facteur en question.

## 4.2. Résultats du ‘Design of experiments’

Pour cette étude nous avons déterminé 7 facteurs principaux ainsi que 7 réponses traduisant au mieux les performances électro-optiques initiales et la durée de vie des structures testées. La liste des facteurs est la suivante :

- Epaisseur de l'émetteur bleu (notée BH)
- Dopage de l'émetteur bleu (noté BD)
- Epaisseur de l'émetteur jaune (notée YH)
- Dopage de l'émetteur jaune (noté YD)
- Dopage de l'HIL en F<sub>4</sub>TCNQ (noté F4TCNQ)
- Dopage de l'EIL en Ca (noté CA)
- Epaisseur de l'HBL (notée HBL)

Et nous avons choisi les 7 réponses suivantes:

- La tension à 2000 Cd/m<sup>2</sup>
- La tension à 10 mA/cm<sup>2</sup>
- Le contraste en tension entre 200 et 2000 Cd/m<sup>2</sup>
- L'efficacité à 2000 Cd/m<sup>2</sup>
- Les coordonnées CIE à 1000 Cd/m<sup>2</sup>
- La perte en luminance après 300 heures
- La dérive en tension après 300 heures

Le tableau 4.9 ci-dessous représente la matrice des expériences réalisées dans le cadre de ce DOE tel qu'il a été défini précédemment. A la vue du nombre de facteurs et de réponses choisi, 8 expériences s'avèrent nécessaires et suffisantes pour déterminer les effets de chaque facteur sur l'ensemble des réponses définies. On notera également que par souci de comparaison, les épaisseurs des couches d'injection (HIL et EIL) ont été ajustées pour la

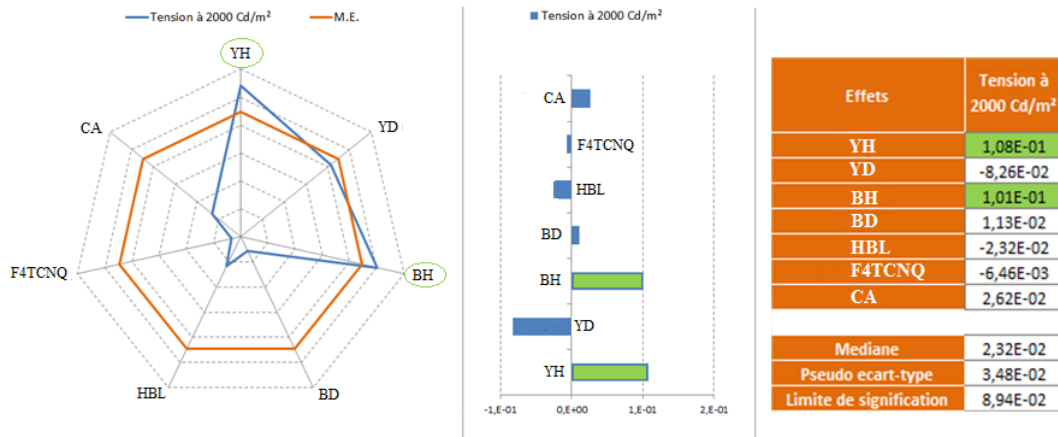
réalisation des structures de chaque expérience afin de conserver l'épaisseur de la cavité optique constante, égale à 86nm.

Facteurs	YH	YD	BH	BD	HBL	F4TCNQ	CA
Unité	nm	%	nm	%	nm	%	%
Niveau haut	<b>15</b>	<b>1</b>	<b>28</b>	<b>3</b>	<b>12</b>	<b>2</b>	<b>5</b>
Niveau bas	<b>5</b>	<b>2</b>	<b>22</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>0,5</b>	<b>1</b>
Expérience 1	15	1	28	7	12	0,5	1
Expérience 2	5	1	28	3	8	2	1
Expérience 3	5	2	28	3	12	0,5	5
Expérience 4	15	2	22	3	12	2	1
Expérience 5	5	1	22	7	12	2	5
Expérience 6	15	2	28	7	8	2	5
Expérience 7	15	1	22	3	8	0,5	5
Expérience 8	5	2	22	7	8	0,5	1

**Tab. 4.9.** Tableau récapitulatif des 8 expériences menées dans le cadre du plan d'expérience défini précédemment.

Nous avons alors, pour chacun des 8 échantillons réalisés dans le cadre de ce plan d'expérience, analysé leurs caractéristiques électro-optiques initiales et les avons également testées en durée de vie. Chaque réponse peut alors maintenant être étudiée en détail. Il est important de noter ici que les valeurs utilisées dans la suite pour quantifier les effets des réponses ne correspondent pas aux valeurs mêmes des réponses mais bien aux effets calculés.

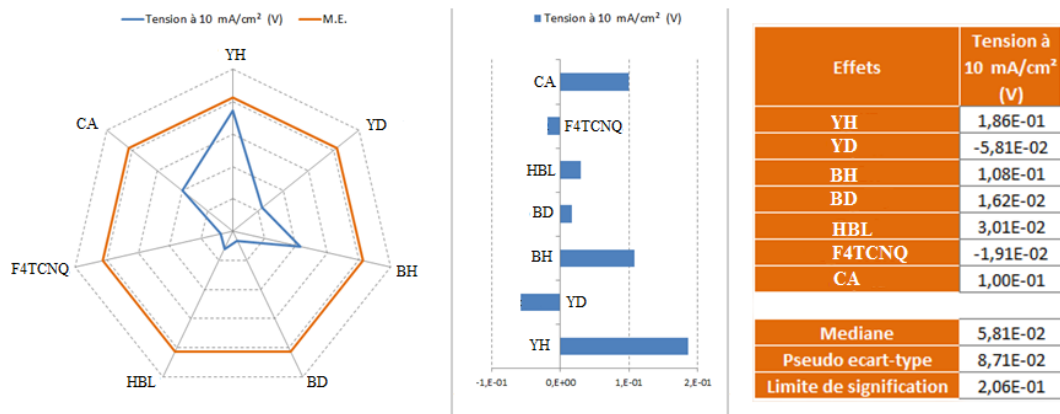
#### 4.2.1. Tension à 2000 Cd/m<sup>2</sup>



**Fig. 4.55.** Résultats des effets observés sur la réponse ‘Tension à 2000 Cd/m<sup>2</sup>’. A droite, un tableau de valeurs des effets calculés pour chaque facteur. Au milieu, une représentation de ces valeurs sur un axe gradué. Et à gauche, une représentation graphique de ces effets (ligne bleue) avec la limite de signification (ligne orange).

Les résultats montrent que deux facteurs semblent avoir un effet notable sur les valeurs de tension à 2000 Cd/m<sup>2</sup> : YH et BH, soit les épaisseurs des deux émetteurs (Fig. 4.55). En effet, les couches d’émission, souvent plus résistives que les autres, ont tendance à engendrer des tensions plus élevées pour des épaisseurs plus importantes. Nous avons d’ailleurs remarqué ceci lors de l’étude des variations en épaisseur de l’émetteur bleu (cf. Fig. 4.36). On remarque également que le dopage de l’émetteur jaune (YD) semble jouer un rôle, malgré un effet ne dépassant pas la limite de signification. D’ailleurs, son effet étant négatif, on peut imaginer qu’une augmentation de ce dopage permettrait de compenser une augmentation de l’épaisseur du même émetteur, permettant ainsi de conserver une tension de fonctionnement similaire.

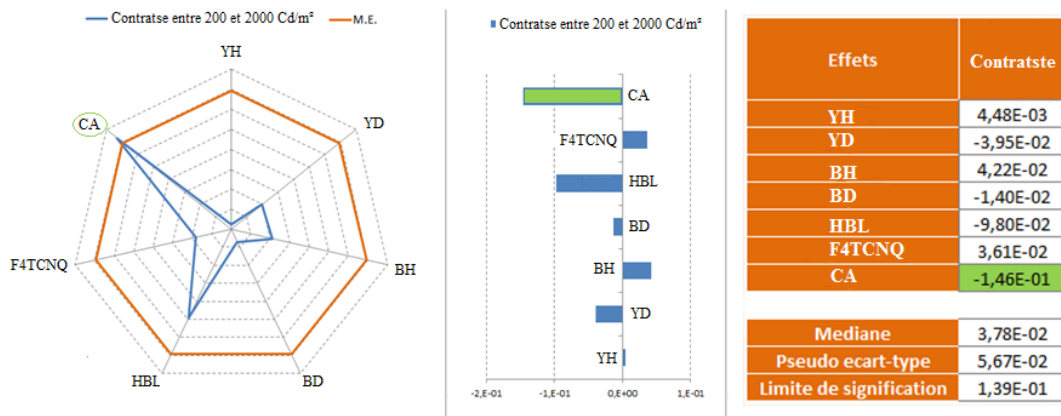
#### 4.2.2. Tension à 10 mA/cm<sup>2</sup>



**Fig. 4.56.** Résultats des effets observés sur la réponse ‘Tension à 10 mA/cm<sup>2</sup>’. A droite, un tableau de valeurs des effets calculés pour chaque facteur. Au milieu, une représentation de ces valeurs sur un axe gradué. Et à gauche, une représentation graphique de ces effets (ligne bleue) avec la limite de signification (ligne orange).

Concernant la tension à 10 mA/cm<sup>2</sup>, aucun facteur parmi ceux choisis ne semblent avoir d’effet significatif (Fig. 4.56). Cependant, on remarquera que les facteurs les plus influents néanmoins restent les épaisseurs des émetteurs.

#### 4.2.3. Contraste en tension entre 200 et 2000 Cd/m<sup>2</sup>

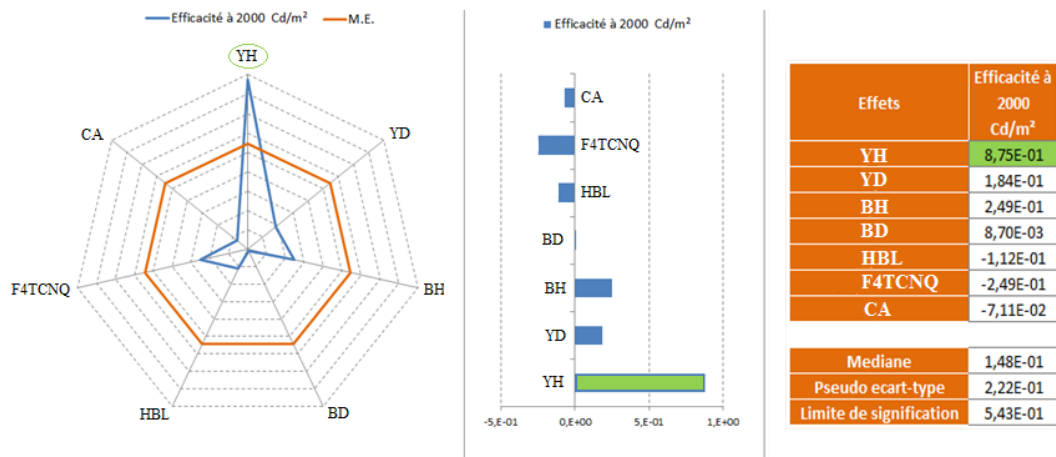


**Fig. 4.57.** Résultats des effets observés sur la réponse ‘Contraste en tension entre 200 et 2000 Cd/m<sup>2</sup>’. A droite, un tableau de valeurs des effets calculés pour chaque facteur. Au milieu, une représentation de ces valeurs sur un axe gradué. Et à gauche, une représentation graphique de ces effets (ligne bleue) avec la limite de signification (ligne orange).

Le contraste entre 200 et 2000 Cd/m<sup>2</sup> est un paramètre important car il nous informe sur le redressement de la diode. Un seul facteur semble avoir un effet significatif sur ce contraste : le

dopage en Ca de la couche de Bphen constituant l'EIL (CA) (Fig.4.57). Plus ce dopage est important, plus le redressement de la caractéristique J-V de la diode est bon. Cet effet a déjà été remarqué à la section 1.3.2 de ce chapitre. Cependant, il fut noté que si un dopage élevé de Ca entraîne effectivement un meilleur redressement de la diode, il entraîne également une moins bonne injection à plus forte tension, ce qui est peut être préjudiciable pour un microdisplay haute luminosité.

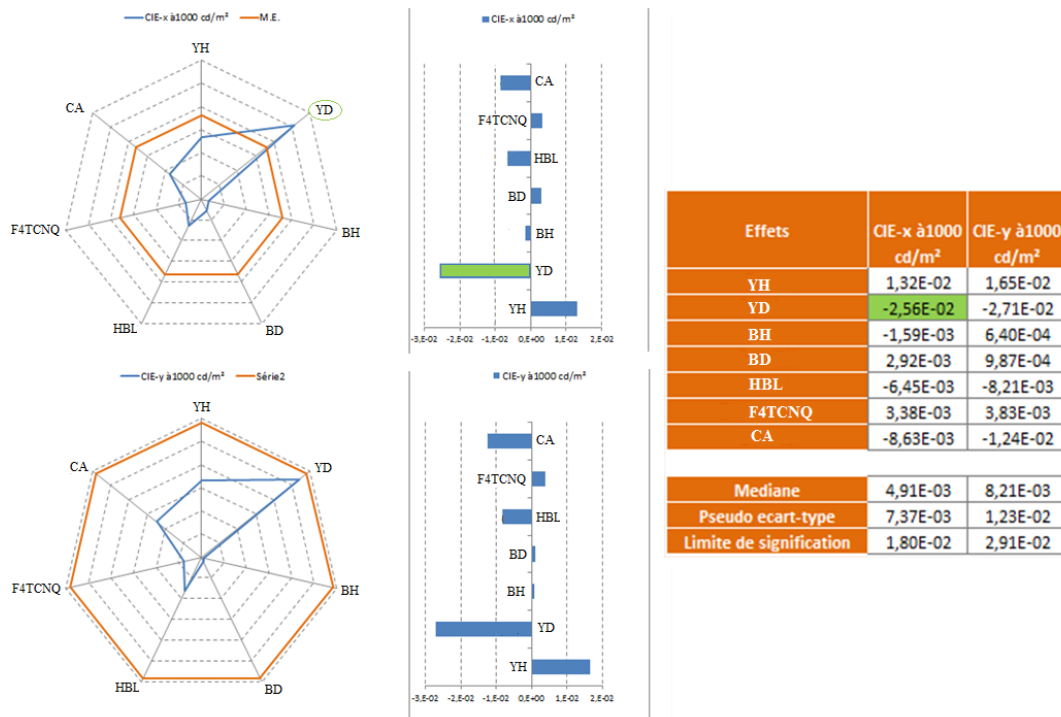
#### 4.2.4. Efficacité à 2000 Cd/m<sup>2</sup>



**Fig. 4.58.** Résultats des effets observés sur la réponse 'Efficacité à 2000 Cd/m<sup>2</sup>'. A droite, un tableau de valeurs des effets calculés pour chaque facteur. Au milieu, une représentation de ces valeurs sur un axe gradué. Et à gauche, une représentation graphique de ces effets (ligne bleue) avec la limite de signification (ligne orange).

L'efficacité de la structure dépend au premier ordre d'un seul facteur : l'épaisseur de l'émetteur jaune (YH) (Fig. 4.58). Nous avons déjà remarqué cet effet dans la section 2.2 où nous avons montré un gain d'un facteur 2 obtenu sur l'efficacité pour une même structure lorsque l'épaisseur de l'émetteur jaune passait de 2 à 5 nm. Ici les résultats semblent indiquer qu'une augmentation supplémentaire de l'épaisseur de l'émetteur jaune serait profitable à l'augmentation de l'efficacité de notre structure. On peut en effet supposer qu'une augmentation de l'épaisseur de l'émetteur jaune, partant du principe que la zone de recombinaison est proche de l'interface entre les deux émetteurs, permet de profiter davantage des désexcitations des excitons diffusant depuis cette zone de recombinaison (en général, ces diffusions peuvent atteindre la dizaine de nanomètres).

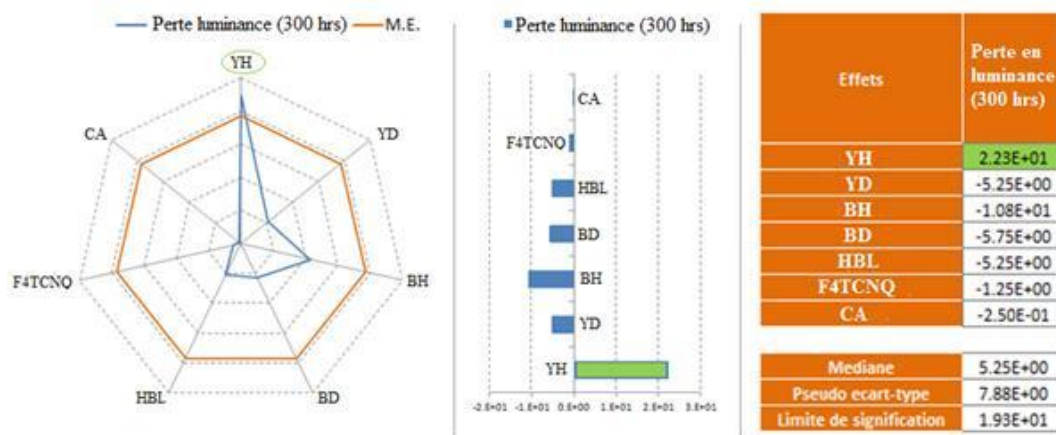
#### 4.2.5. Coordonnées CIE à 1000 Cd/m<sup>2</sup>



**Fig. 4.59.** Résultats des effets observés sur la réponse ‘Coordonnées CIE à 1000 Cd/m<sup>2</sup>’. A droite, un tableau de valeurs des effets calculés pour chaque facteur. Au milieu, une représentation de ces valeurs sur un axe gradué. Et à gauche, une représentation graphique de ces effets (ligne bleue) avec la limite de signification (ligne orange). En haut sont représentés les CIE x et en bas les CIE y.

Concernant la colorimétrie de notre structure, le seul paramètre semblant influencer les coordonnées colorimétriques est le dopage de l’émetteur jaune (Fig. 4.59). De manière significative sur les CIE x et presque sur les CIE y, le dopage jaune est effectivement et comme attendu un paramètre clé dans l’obtention d’une bonne colorimétrie. Cependant, l’absence d’influence entre le dopage de l’émetteur bleu et la colorimétrie de la structure pourrait également indiquer que l’émetteur bleu utilisé est relativement stable, ce qui est un avantage dans la stabilité colorimétrique des microdisplays OLED.

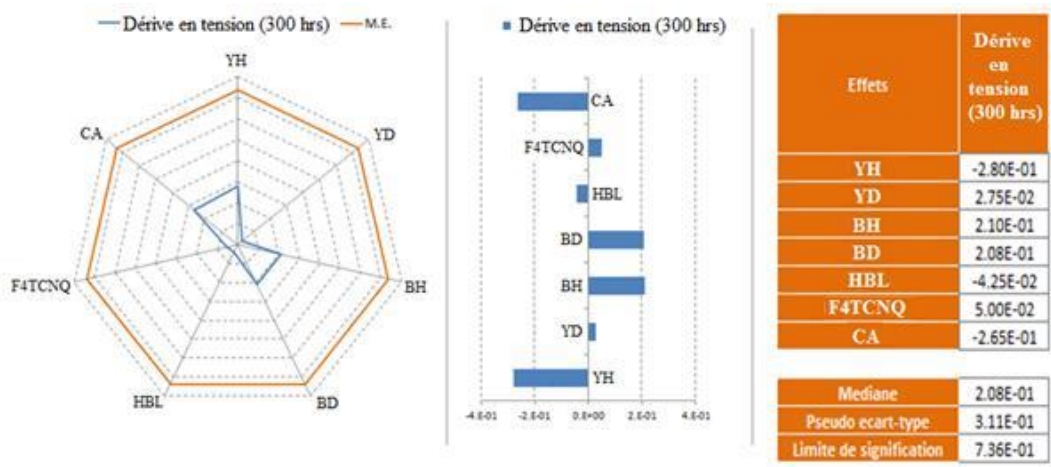
#### 4.2.6. Perte en luminance après 300 heures



**Fig. 4.60.** Résultats des effets observés sur la réponse ‘Perte en luminance après 300 heures’. A droite, un tableau de valeurs des effets calculés pour chaque facteur. Au milieu, une représentation de ces valeurs sur un axe gradué. Et à gauche, une représentation graphique de ces effets (ligne bleue) avec la limite de signification (ligne orange).

Concernant maintenant la perte en luminance des structures lors des tests de DDV, un facteur semble principalement être déterminant : l’épaisseur de l’émetteur jaune (Fig. 4.60). De la même manière que nous avons expliqué l’intérêt d’une couche plus importante de l’émetteur jaune pour gagner en efficacité, l’augmentation de YH permet de diminuer la chute de luminance lors de leur vieillissement. Ceci confirme ainsi la criticité engendrée par une épaisseur de l’émetteur jaune trop faible. On notera cependant ici l’absence d’influence significative avec l’épaisseur de la HBL. En effet, nous avons constaté en partie 3.1.2 que plus cette épaisseur était importante, plus la décroissance en luminance était accélérée et donc la durée de vie faible. Cependant, nous avons cette tendance uniquement pour des épaisseurs d’Alq<sub>3</sub> ne dépassant pas les 5nm. Ici, 8 et 12nm ayant été testés, on pourrait supposer qu’à partir d’une épaisseur limite, suffisante, le comportement en dégradation de l’Alq<sub>3</sub> n’est plus modifié.

#### 4.2.7. Dérive en tension après 300 heures



**Fig. 4.61.** Résultats des effets observés sur la réponse ‘Dérive en tension après 300 heures’. A droite, un tableau de valeurs des effets calculés pour chaque facteur. Au milieu, une représentation de ces valeurs sur un axe gradué. Et à gauche, une représentation graphique de ces effets (ligne bleue) avec la limite de signification (ligne orange).

Malheureusement, aucun facteur ne semble influencer significativement la dérive en tension observée sur les structures lors de leur vieillissement à courant constant (Fig. 4.61). Cette observation laisse à penser que la dérive en tension est peut-être due au premier ordre principalement à la dégradation même des matériaux. Cependant, lorsque l’on regarde les résultats bruts des tests en DDV (i.e. la dérive en tension, en volts, après 300 heures), il apparaît que certaines combinaisons de facteurs engendrent de meilleurs résultats que d’autres. En l’occurrence, une épaisseur plus élevée de YH couplée à un dopage de CA plus important, ou encore une fine couche de BH très dopée en BD, ont montré des dérives en tension inférieures aux autres TEMA. Cette conclusion sert également à montrer les limites de ce type de plan d’expérience : les effets d’ordre 2 ne sont pas réellement pris en compte. On remarque également ici l’absence d’influence de l’épaisseur de la HBL sur la dérive en tension, confirmant ainsi les résultats de la partie 3.1.2.

Les conclusions de ce plan d’expérience rejoignent en majeure partie les observations faites concernant l’influence de la plupart des épaisseurs et dopages sur les performances de notre structure. Il est important de noter cependant que la structure étudiée dans le cadre de ce DOE était déjà largement optimisée. Ainsi, même si certains paramètres justifient encore



d'une amélioration (comme l'émetteur jaune par exemple), la plupart des épaisseurs et dopages définis dans les parties précédentes de ce chapitre 4 sont ceux d'une structure relativement bien équilibrée et présentant une durée de vie acceptable. Le dernier paragraphe de cette partie, concernant la dérive en tension en DDV de notre structure, nous rappelle que les propriétés intrinsèques de chaque matériau jouent également un rôle prépondérant mais également que ce DOE de part le modèle choisi admet des limites. Une étude des effets d'ordre 2 serait donc bénéfique pour affiner les conclusions ci-dessus.

## 5. Compréhension des phénomènes de dégradation par spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance (que l'on notera IS pour *Impedance Spectroscopy* dans la suite de ce manuscrit) est une technique déjà largement utilisée dans la caractérisation des semi-conducteurs inorganiques [16]. Elle sert à l'étude de nombreuses propriétés électriques des matériaux et permet notamment l'accès à des informations cruciales sur la dynamique des charges dans les régions de bulk ou aux interfaces de ces matériaux. Ainsi cette technique non destructive est utilisée dans la caractérisation électrique des matériaux organiques depuis maintenant plusieurs années avec succès. L'éventail de ses possibilités est d'ailleurs extrêmement varié lorsqu'elle est appliquée aux OLED : détermination de la capacité géométrique et du  $V_{bi}$  [17], caractérisation de la distribution des états de transport et de piège [18], ou encore investigation de la dynamique des porteurs injectés [19]. Plus récemment, l'étude de structures simplifiées de types monoporteur a montré de bons résultats quant à la qualification des barrières d'injection en fonction de différentes électrodes [17].

Nous avons ici mené une étude en trois parties. Après avoir rappelé la théorie de la spectroscopie d'impédance, nous tâcherons de comprendre les phénomènes capacitifs de base opérant dans des structures simplifiées : une approche par modélisation de la compréhension des couches d'injection dopées sera d'abord effectuée (étude ayant fait l'objet d'une publication – cf. Publication {3}), puis nous tenterons de comprendre les mécanismes engendrés dans des structures de type bi-porteurs simples (bicouche), et ensuite nous analyserons la dégradation d'une structure monocouche comprenant de l' $Alq_3$ . Finalement nous tenterons d'appliquer ces connaissances acquises sur nos micro-écrans OLED complet,

en essayant de caractériser leur dégradation dans le temps par une compréhension capacitive des phénomènes.

## 5.1. Théorie de la spectroscopie d'impédance

Une étude par spectroscopie d'impédance consiste à appliquer à l'échantillon un petit signal électrique alternatif  $V_{AC}(t) = V_1 \cdot \sin(2\pi f \cdot t)$  avec une faible amplitude  $V_1$  et de fréquence  $f$ , en plus d'un signal constant  $V_{DC}(t) = V_0$ , soit :

$$V = V_0 + V_1 \cdot \sin(2\pi f \cdot t) . \quad (4.1)$$

$V_0$  sert à déterminer la tension de travail d'après les caractéristiques J-V autour de laquelle l'étude capacitive va être menée. La réponse de l'échantillon sera alors mesurée sous forme de courant alternatif parcourant le dispositif :

$$I_{AC} = I_1 \cdot \sin(2\pi f \cdot t + \varphi) , \quad (4.2)$$

où  $\varphi$  représente la différence de phase entre la tension et le courant. L'impédance complexe, notée  $\hat{Z}(f)$ , peut alors s'exprimer, comme l'indique la loi d'Ohm, par le ratio de la tension sur le courant, de notation complexe respective  $\hat{V}$  et  $\hat{I}$ , soit :

$$\hat{Z}(f) = \hat{V} / \hat{I} = \text{Re}(\hat{Z}) + i \cdot \text{Im}(\hat{Z}) . \quad (4.3)$$

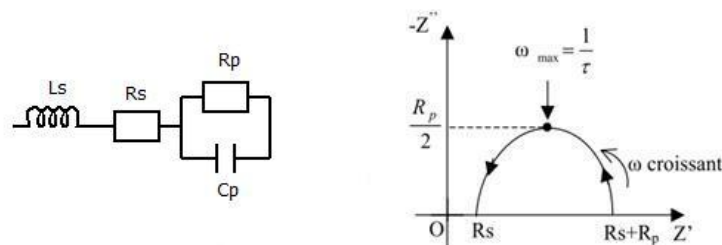
Ainsi, le module et la différence de phase de cette impédance complexe peuvent s'exprimer respectivement par les relations suivantes :

$$|\hat{Z}| = \sqrt{\text{Re}^2(\hat{Z}) + \text{Im}^2(\hat{Z})} \quad \text{et} \quad \varphi = \arctan\left(\frac{\text{Im}(\hat{Z})}{\text{Re}(\hat{Z})}\right) . \quad (4.4)$$

Différentes représentations équivalentes de cette impédance complexe existent et peuvent être affichées par le spectromètre d'impédance selon la demande de l'opérateur. Les plus intuitives cependant pour des dispositifs semi-conducteurs restent la capacitance  $C$  et la perte diélectrique (*dielectric loss* en anglais) qui n'est autre que la conductance  $G$  divisée par la fréquence angulaire  $\omega$ . Ces deux paramètres peuvent s'exprimer par les formules suivantes :

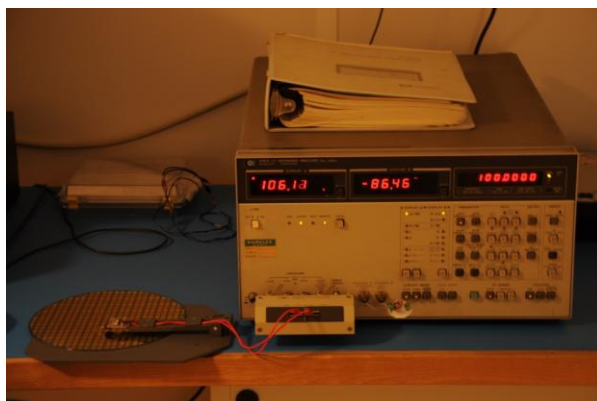
$$C = \frac{1}{2\pi.f} \times \frac{-\text{Im}(\hat{Z})}{\text{Re}^2(\hat{Z})+\text{Im}^2(\hat{Z})} \quad \text{et} \quad \frac{G}{\omega} = \frac{1}{2\pi.f} \times \frac{\text{Re}(\hat{Z})}{\text{Re}^2(\hat{Z})+\text{Im}^2(\hat{Z})}. \quad (4.5)$$

Les informations extraites des dispositifs et affichées par le spectroscopie d'impédance peuvent alors être représentées de différentes manières, selon l'objet de l'étude à mener. On pourra utiliser au choix des graphiques de type C-V, C-f, ou encore des graphiques de type Cole-Cole où la partie imaginaire de l'impédance complexe est représentée en fonction de sa partie réelle. La figure 4.62 montre l'exemple d'un graphique Cole-Cole (Fig. 4.62, droite) correspondant à un modèle électrique simple (Fig. 4.62, gauche), fréquemment utilisé pour la modélisation d'une monocouche semi-conductrice.



**Fig. 4.62.** Schéma électrique équivalent d'une monocouche organique (à gauche) composé d'une bobine  $L_S$  (relative à l'induction des fils de connexion), d'une résistance  $R_S$  en série (résistance d'accès due aux mêmes fils de connexion) et d'une résistance  $R_P$  en parallèle avec un condensateur  $C_P$ . Le diagramme Cole-Cole correspondant (à droite) représente le comportement fréquentiel de l'impédance complexe équivalente de ce circuit électrique (pour une inductance  $L_S$  négligeable).

Pour cette étude, nous avons utilisé un spectromètre d'impédance de type *HP 4192A Impedance Analyzer* (Fig. 4.63). Cet instrument de mesure permet l'analyse en fréquence d'un échantillon entre 5Hz et 14MHz, et peut appliquer des tensions allant de -30 et 30V. D'abord uniquement utilisable manuellement, un logiciel a été développé pour automatiser l'acquisition des valeurs de capacité en fonction de la tension (C-V), puis de la fréquence (C-f). Un troisième volet a dernièrement été ajouté à ce logiciel afin d'enregistrer l'évolution de la capacité des dispositifs pendant leur vieillissement à courant constant. Le code élaboré pour le développement de ce logiciel est disponible en fin de ce manuscrit dans la partie Annexe (Annexe 3).



**Fig. 4.63.** Photographie du banc de test de spectroscopie d'impédance (équipement *HP 4192A Impedance Analyzer*).

## 5.2. Etude et modélisation de structures simplifiées

### 5.2.1. Modélisation des couches d'injection

La première partie de cette étude par spectroscopie d'impédance repose sur la modélisation des couches d'injection utilisées dans notre structure OLED blanche. Ces travaux, portant plus précisément sur l'influence du dopage dans la modélisation électrique d'une couche transporteuse de trous par spectroscopie d'impédance, a fait l'objet d'une publication [20], reproduite en fin de ce manuscrit dans la partie Publication ({3}). Seules les conclusions principales seront rappelées dans ce paragraphe.

Cette étude consiste dans un premier temps à modéliser une structure de type MOM (une couche de Spiro-TTB comprise entre deux électrodes) grâce à un modèle électrique équivalent classique, identique à celui représenté plus haut sur la figure 4.62, que l'on nommera modèle « simple RC ». Ensuite nous montrons qu'un modèle « double RC » est suffisant pour modéliser la même structure mais avec une couche de STTB dopée 5% F<sub>4</sub>TCNQ. Les valeurs de chaque paramètre des modèles équivalents ont ainsi été extraites par ajustement des courbes des diagrammes Cole-Cole par la méthode des moindres carrés<sup>18</sup>, avec

---

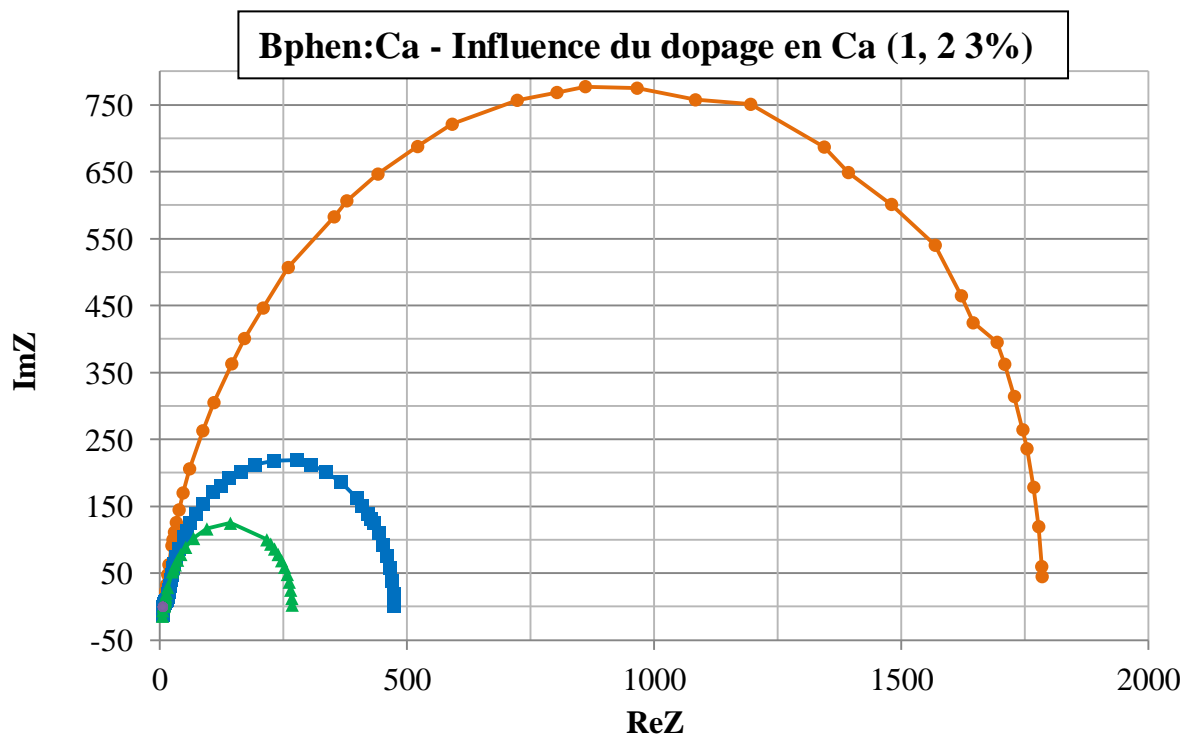
<sup>18</sup> La **méthode des moindres carrés** est une méthode graphique et mathématique permettant de comparer des données expérimentales, souvent entachées d'erreurs de mesure, à un modèle mathématique censé décrire ces données. Le calcul consiste à minimiser le carré de la distance séparant les points expérimentaux des points théoriques.

la particularité de comparer les points à des fréquences rigoureusement identiques<sup>19</sup>. Cette étude menée pour différentes tensions a également permis de déterminer les variations de capacitance des structures en fonction de la tension. Dans le cas de la couche non dopée de STTB, la capacité unique, constante sur une large gamme de tension, a permis d'extraire la capacité géométrique du dispositif et ainsi d'en déduire une estimation de l'épaisseur de matériau organique déposée en utilisant la formule bien connue de la capacité géométrique du condensateur plan. Dans le cas de la couche de STTB dopé F<sub>4</sub>TCNQ 5%, les deux capacitances prévues par le modèle électrique équivalent 'double RC' présentent des variations en fonction de la tension très différentes. C<sub>2</sub>, constant sur la plage de tension testée et aussi égal à la capacité de la couche non dopée, exprime vraisemblablement la capacité géométrique de cette couche organique ; alors que C<sub>1</sub>, qui augmente avec la tension et présente une partie linéaire lorsque l'on trace 1/C<sub>1</sub><sup>2</sup> en fonction de la tension, semble être relatif à l'apparition d'une zone de déplétion aux interfaces avec les électrodes. Cette constatation confirme alors l'application du modèle de la diode Schottky et a permis le calcul de la zone de déplétion engendrée par le dopage, en supposant un profil de dopage uniforme dans toute la couche de STTB [21].

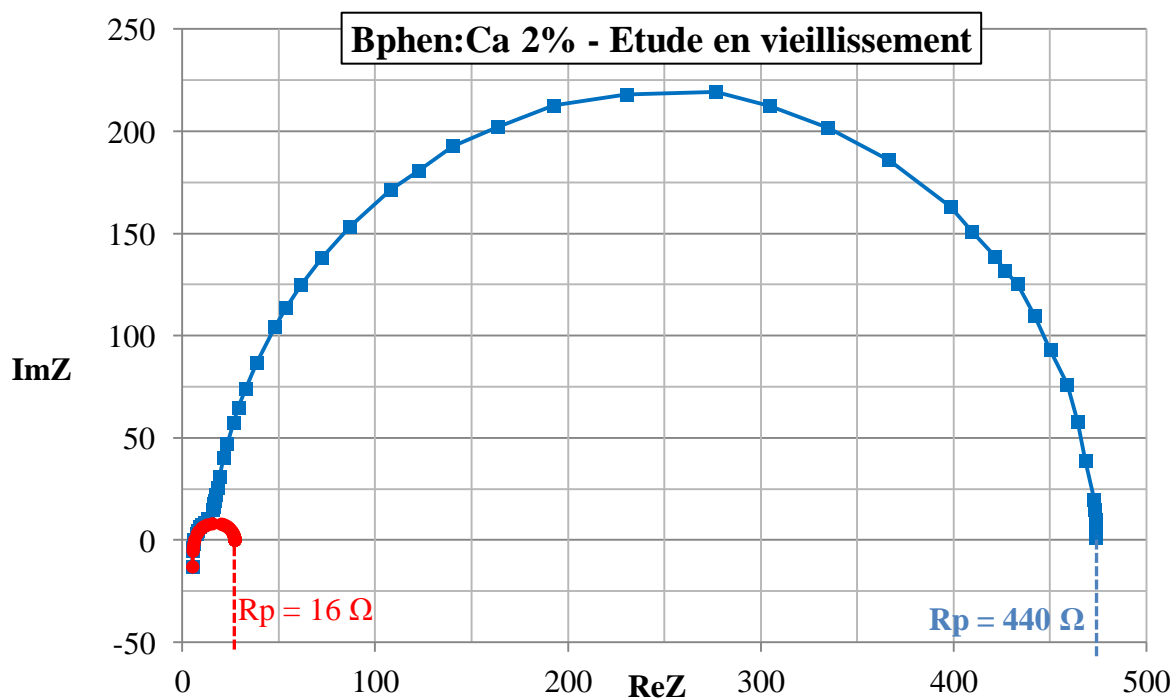
Non discuté dans la publication citée et résumée ci-dessus, une étude similaire a été menée avec une structure MOM composée de Bphen dopée Ca (l'autre couche d'injection présente dans notre structure). Les variations du diagramme Cole-Cole ont d'abord été enregistrées en fonction du pourcentage de dopage en Ca (Fig. 4.64) confirmant ainsi l'amélioration en conductivité de la couche avec le pourcentage croissant de Ca. Ensuite, la structure avec 2% de Ca a été retenue et testée en vieillissement pendant 150 heures, stressée électriquement par un fort courant constant afin d'accélérer sa dégradation. Les diagrammes Cole-Cole avant et après ce test sont représentés figure 4.65.

---

<sup>19</sup> Sur un diagramme Cole-Cole, chaque point représente un couple (Re(Z), Im(Z)) à une fréquence donnée. Ainsi, il est très important d'ajuster chaque point théorique au point expérimental correspondant, i.e. de même fréquence.



**Fig. 4.64.** Diagrammes expérimentales de Cole-Cole mesuré à 5V d'une monocouche de 100nm de Bphen dopée comprise entre une anode en TiN et une cathode en Ag en fonction du dopage en Ca. 1% (courbe ronds oranges), 2% (courbe carrés bleus) et 3% (courbe triangles verts) de Ca dans le Bphen sont ici représentés.

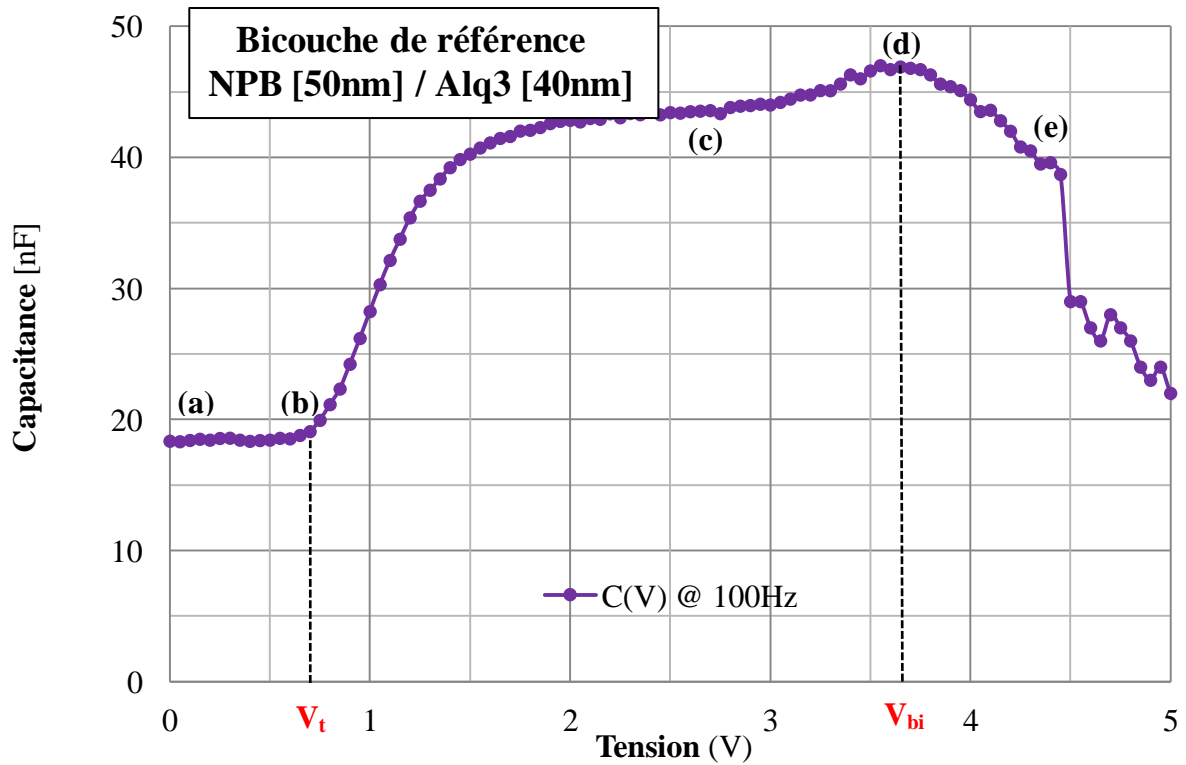


**Fig. 4.65.** Diagrammes Cole-Cole mesuré à 5V de la structure monocouche de Bphen dopée 2% Ca avant (courbe carrés bleus) et après (courbe ronds rouges) son étude en vieillissement à courant constant (150 heures à 50mA/cm<sup>2</sup>).

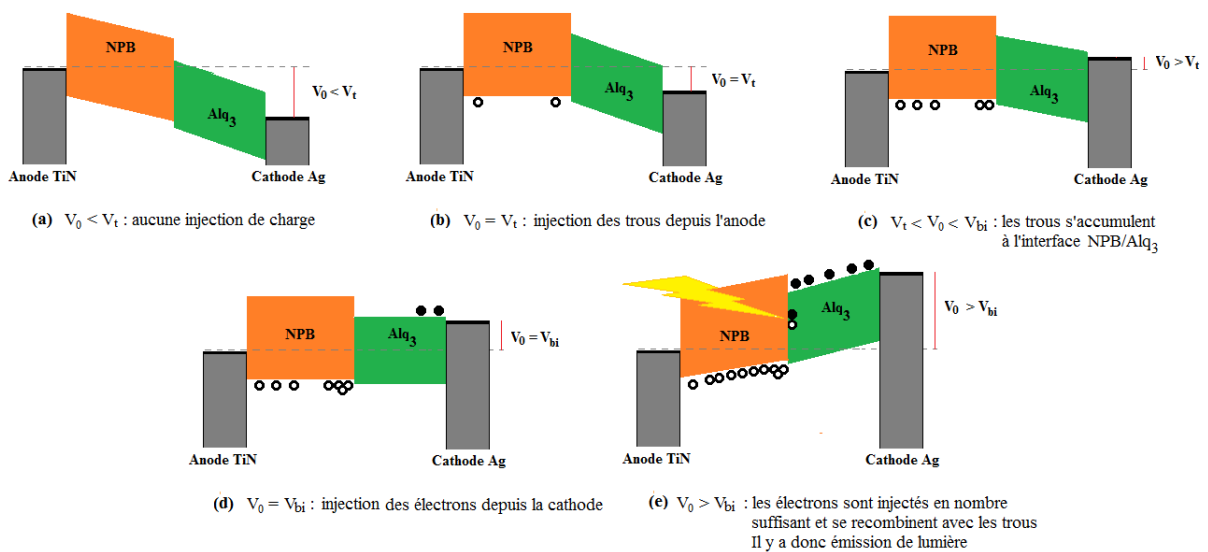
La figure 4.65 nous montre que la résistivité de cette couche est grandement diminuée lorsqu'elle est soumise à un fort stress électrique pendant un certain temps. Après 150 heures à 80mA, la conduction de la couche est étonnamment bien meilleure, indiquant une probable diffusion du Ca. Par ailleurs, nous avons vérifié que la couche n'avait pas cristallisé car cela serait l'unique autre explication justifiant d'une telle amélioration de la conductivité de la couche dopée. Une étude approfondie de cette diffusion nous aiderait donc à mieux comprendre l'amélioration en conductance observée après un tel stress électrique sur la couche d'injection dopée au Ca.

### 5.2.2. Etude de structures bicouche biporteur

La deuxième partie de ce travail repose sur l'étude de structures biporteur composées uniquement d'une HTL et d'une ETL. La structure que nous avons utilisée comme référence est une structure classique, déjà largement étudiée dans la littérature [22], composée d'une couche d'Alq<sub>3</sub> et d'une couche de NPB entre deux électrodes. L'empilement est le suivant : TiN / NPB [50nm] / Alq<sub>3</sub> [40nm] / Ag. Cette structure dans laquelle les deux types de porteurs peuvent être injectés a été étudiée par spectroscopie d'impédance et a permis l'analyse des variations de la capacité du dispositif en fonction de la tension appliquée à ses bornes. La figure 4.66 ci-dessous représente le diagramme C(V) d'une telle structure ; 5 régimes de fonctionnement sont identifiés et expliqués en détails sur la figure 4.67, principalement définis par deux valeurs de tension caractéristiques :  $V_t$  qui représente l'injection d'un premier porteur et qui se caractérise par la tension à laquelle la capacité du dispositif commence à augmenter, et  $V_{bi}$  qui traduit l'injection du second porteur et qui est caractérisée par la tension à laquelle la valeur maximale de capacitance est atteinte dans le dispositif.



**Fig. 4.66.** Graphique C(V) d'une structure classique bicouche NPB [50nm] / Alq3 [40nm] enregistré à 100Hz. Les lettres (a) à (e) correspondent aux diagrammes de bandes discutés dans la figure 4.71.



**Fig. 4.67.** Diagrammes de bande simplifiés illustrant les différents régimes opérant dans le dispositif en fonction de la tension  $V_0$  appliquée.

Soit  $V_0$  la tension appliquée aux bornes de la structure bicouche, lorsque  $V_0$  est inférieur à  $V_t$ , aucune injection de porteur n'est possible dans la structure. Sur cette plage de tension, la capacité constante est alors égale à la capacité géométrique de la structure organique (Fig.



4.67 (a)). Ainsi, en utilisant la formule (4.6), il est possible de calculer soit une estimation de l'épaisseur totale des couches organiques soit une estimation de leur permittivité diélectrique relative.

$$C_{géo} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} . \quad (4.6)$$

$\epsilon_r$  est la permittivité relative moyennée des matériaux présents dans la structure (en général, égale à 3.5 pour les matériaux organiques),  $\epsilon_0$  est la permittivité diélectrique du vide (égale à  $8.854187 \cdot 10^{-12}$  F.m<sup>-1</sup>), A est la surface de l'échantillon testé (égale pour notre structure à la surface émissive, soit 0.44cm<sup>2</sup>) et d représente l'épaisseur des matériaux diélectriques présents entre les électrodes conductrices (dans le cas étudié, d=90nm).

Lorsque  $V_0$  atteint la valeur de  $V_t$ , l'injection des trous débute depuis l'anode et la condition de bande plate est atteinte dans la couche de NPB (Fig. 4.67 (b)). Ce sont effectivement dans le cas présent les trous qui seront injectés en premier du fait d'une barrière énergétique d'injection à l'anode bien inférieure à celle présente à la cathode<sup>20</sup>. Entre  $V_t$  et  $V_{bi}$ , les trous continuent d'être injectés pour s'accumuler à l'interface entre les deux matériaux organiques (Fig. 4.67 (c)). Cette accumulation de charges entraîne irrémédiablement une augmentation de la capacité qui tend alors vers la capacité de la couche d'Alq<sub>3</sub>, capacité pouvant alors s'exprimer de la même façon que précédemment par la formule suivante :

$$C_{ETL} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d_{ETL}} . \quad (4.7)$$

Lorsque  $V_0$  atteint la valeur de  $V_{bi}$ , les électrons commencent à leur tour à être injectés dans la structure et la condition de bande plate est également atteinte dans la couche d'Alq<sub>3</sub> (Fig. 4.67 (d)). Au-delà de  $V_{bi}$ , les porteurs commencent à se recombiner entre eux pour former des excitons et être évacuer de la structure sous forme de photons de lumière; le nombre de

---

<sup>20</sup> Les couples de niveaux HOMO/LUMO des deux matériaux testés dans ces bicouches sont les suivants : Alq<sub>3</sub> (5.8eV/3eV) et NPB (5.5eV/2.3eV). Les travaux de sortie des électrodes sont : TiN (5.3eV) et Ag (4.6eV). Ainsi il est clair que la barrière énergétique d'injection à l'anode ( $5.5 - 5.3 = 0.2$ eV) est largement inférieure à celle présente à la cathode ( $4.6 - 3 = 1.6$ eV), justifiant ainsi le fait que les trous sont injectés en premier dans la structure.

charges dans la structure diminuant, la capacité du dispositif diminue également (Fig. 4.67 (e)).

Si l'on considère maintenant la structure dans son ensemble, considérant l'augmentation de charges positives entre les tensions  $V_t$  et  $V_{bi}$ , il est nécessaire qu'une charge interfaciale négative soit présente à l'interface NPB/Alq<sub>3</sub>. Dans le cas contraire  $V_t$  et  $V_{bi}$  seraient égales, or il apparaît évident d'après le graphique de la figure 4.66 qu'elles ne le sont pas. Soit  $Q_{if}$  cette charge interfaciale, l'expression de la densité de charge à l'interface des matériaux organiques peut alors s'exprimer par la formule suivante [23] :

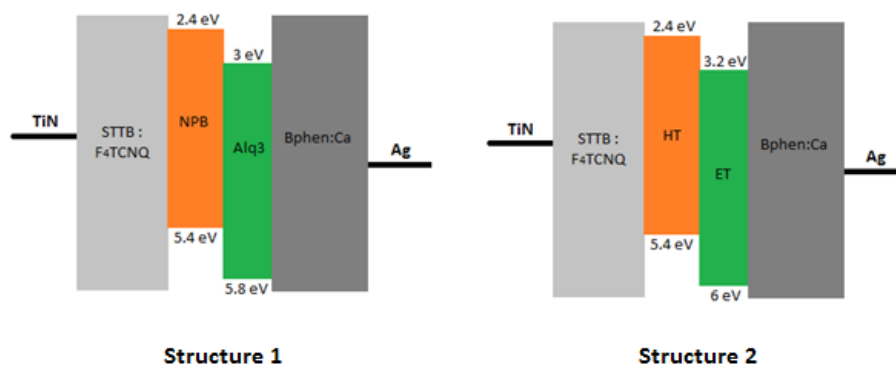
$$\sigma_{if} = Q_{if}/A = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d_{ETL}} \times (V_t - V_{bi}) . \quad (4.8)$$

Ainsi, en utilisant uniquement la caractéristique expérimentale  $C(V)$  de la structure NPB/Alq<sub>3</sub> étudiée ici (cf. Fig. 4.66), nous avons extrait les permittivités diélectriques relatives de chaque matériau (à partir des équations (4.6) et (4.7)), nous avons calculé les densités de charges négatives présentes à l'interface organique-organique (grâce à la formule (4.8) et aux valeurs de tension  $V_t$  et  $V_{bi}$  extraites du graphique Fig. 4.66) et nous en avons déduit le nombre de charges par cm<sup>2</sup> présentes à cette interface. Ces résultats compilés dans le tableau 4.10 ci-dessous sont d'ailleurs assez semblables, à la surface des échantillons près, aux résultats de Nowy et al [22].

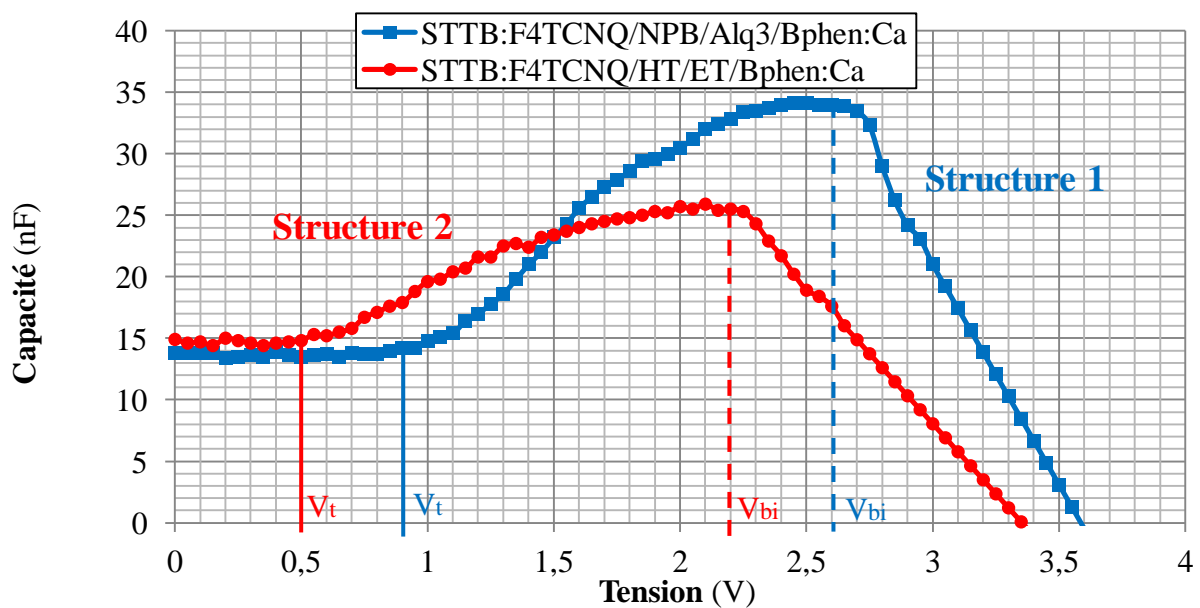
	NPB [50] / Alq3 [40]
C géo (HTL + ETL) (nF)	18.34
C ETL (nF)	43.42
$\epsilon_r$ ETL	4.24
C HIL (nF)	31.8
$\epsilon_r$ HIL	4.08
$V_t$ (V)	0.725
$V_{bi}$ (V)	3.6
$\sigma_{if}$ (mC/m <sup>2</sup> )	-2.7
$Q_{if}$ (nC)	-0.0119
N (nombre de charges/cm <sup>2</sup> )	$1,68.10^{12}$

**Tab. 4.10.** Tableau récapitulatif des paramètres extraits de la courbe expérimentale  $C(V)$  (Fig. 4.66) relative à la structure de référence NPB [50nm]/Alq<sub>3</sub> [40nm].

Nous avons ensuite voulu dans un second étudier l'influence des matériaux utilisés. Un remplaçant de l'Alq<sub>3</sub>, que l'on notera ET, et un remplaçant du NPB, noté HT, ont ainsi été caractérisés par cette même technique. Cependant des couches d'injection dopées ont été ajoutées ici pour les deux structures à comparer afin de s'affranchir au maximum des barrières d'injection, même si les niveaux HOMO/LUMO des matériaux remplaçants sont très similaires à ceux de l'Alq<sub>3</sub> et du NPB (Fig. 4.68). Nous avons alors comparé leur caractéristiques C(V) afin d'évaluer le comportement capacitif de ces deux nouveaux matériaux (figure 4.69).



**Fig. 4.68.** Diagrammes de bande simplifiés des 2 structures bicouches testées. Les HTL (NPB et HT) sont gardées constantes égales à 50nm alors que les ETL (Alq<sub>3</sub> et ET) sont conservées égales à 40nm. La structure 1 est identique à la structure de référence (Fig. 4.66) mais avec des couches d'injection dopées et la structure 2 est identique à la structure 1 mais avec les matériaux remplaçants HT et ET.



**Fig. 4.69.** Représentation des caractéristiques C(V) à 100Hz des 2 structures bicouches testées.

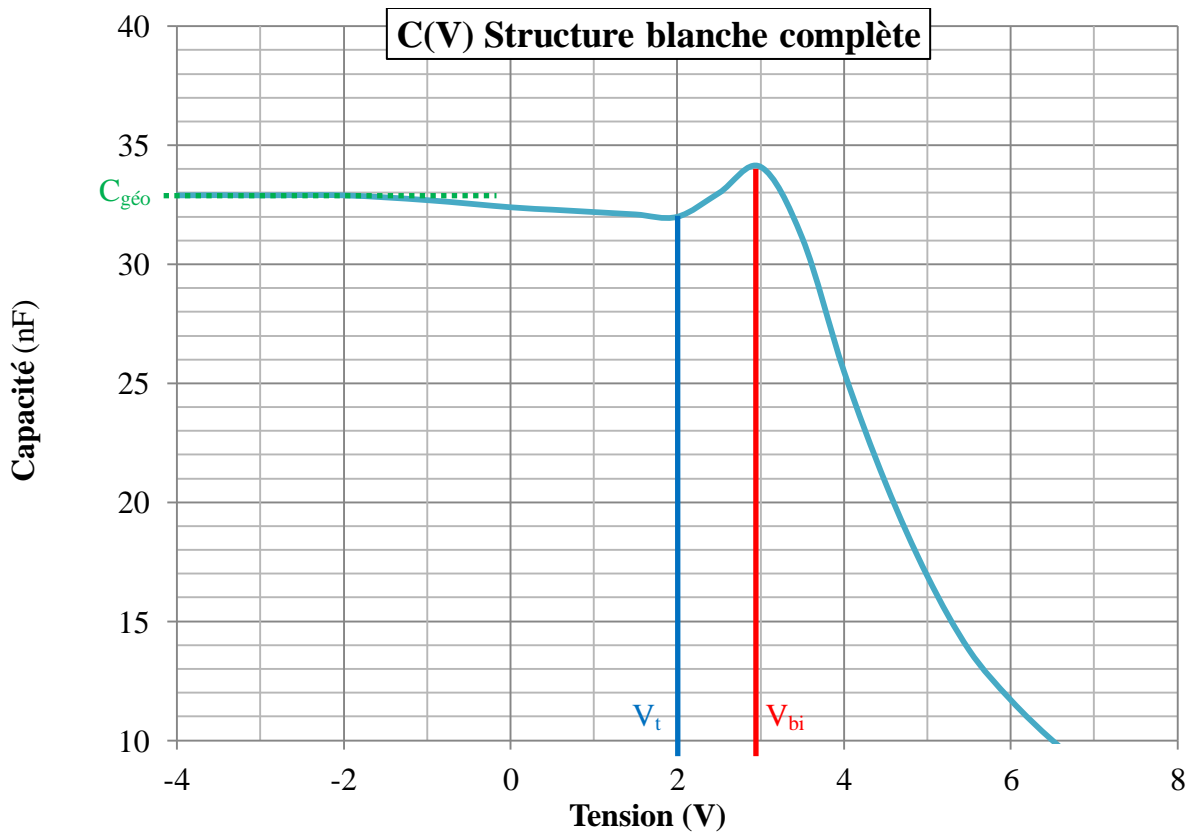
Malgré que les niveaux HOMO et LUMO des matériaux testés soient très proches de ceux de l'Alq<sub>3</sub> (pour le ET) ou du NPB (pour le HT) (Fig.4.68), de fortes différences de comportement sont révélées par les résultats capacitifs ci-dessus. D'abord, on remarque que la structure 1 présentée ici montre un  $V_{bi}$  de 2,6V alors que la structure de référence sans les couches d'injection indique un  $V_{bi}$  de 3,6V. Cette différence notable peut être attribuée aux couches d'injection qui comme nous l'avons vu précédemment permet d'obtenir des contacts quasi-ohmiques aux électrodes, affranchissant alors les porteurs de charges des barrières énergétiques d'injection présentes à ces interfaces.

Si l'on compare maintenant les structures 1 et 2, différant uniquement par les matériaux organiques HTL et ETL, on remarque une nette différence de  $V_{bi}$  mais également de  $V_t$  (Fig. 4.69). Cependant, il s'avère que la différence  $V_t - V_{bi}$  reste approximativement constante entre ces deux structures, égale à environ 0,4V. D'après la formule (4.8) et supposant les épaisseurs des ETL égales (Alq<sub>3</sub> dans la structure 1 et ET dans la structure 2), on peut alors en déduire que le nombre de charges positives accumulées à l'interface organique de ces deux structures est quasiment égal. Cependant, un  $V_{bi}$  plus faible tel qu'on l'observe sur la structure 2 apparaît plus intéressant dans l'optique de réduire les tensions de fonctionnement des dispositifs blancs complets.

Une étude en vieillissement de ces deux structures serait alors nécessaire pour observer les variations de cette densité de charges pendant la dégradation des dispositifs. Elle permettrait notamment d'établir d'éventuelles corrélations entre la dégradation des dispositifs et ces charges accumulées à l'interface entre les matériaux organiques transporteurs de charges.

### **5.3. Etude de structures blanches complètes**

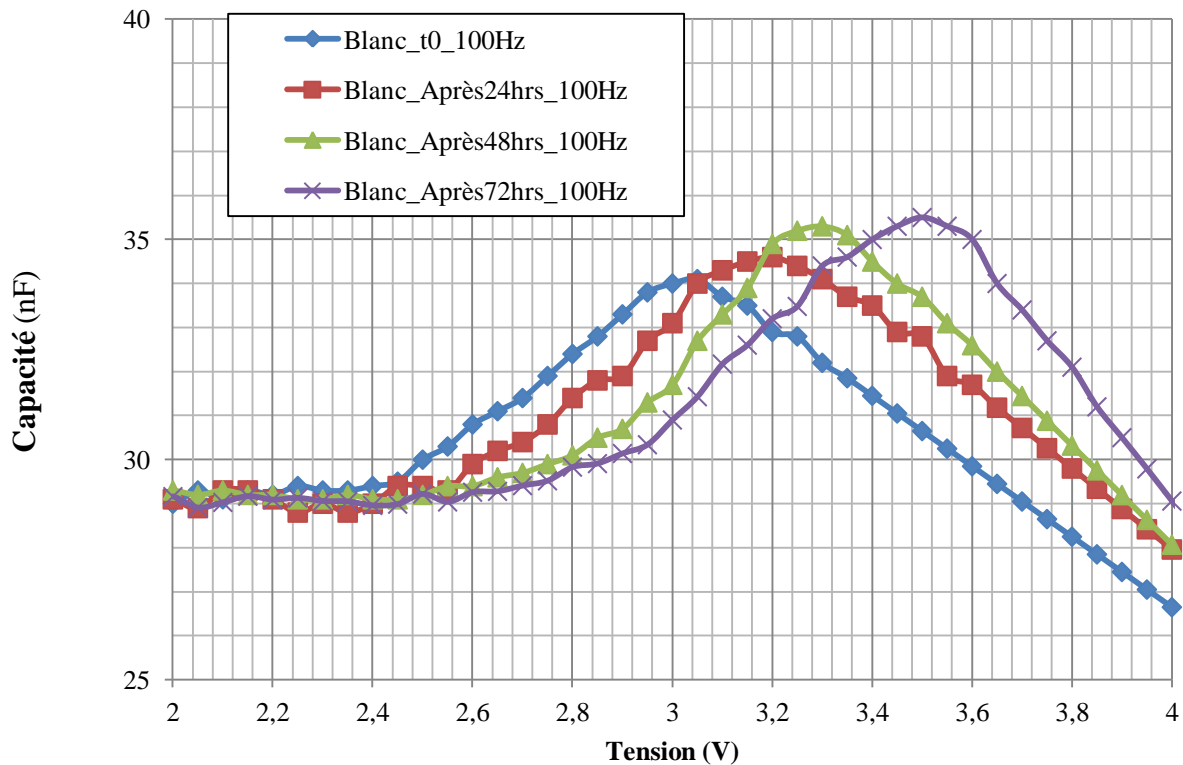
Maintenant que nous avons mieux compris la dynamique des charges dans des dispositifs OLED bipolaires, nous avons essayé d'analyser de la même manière la réponse capacitive d'une structure blanche complète. Le nombre de matériaux mais également le nombre d'interfaces augmentant, la compréhension des phénomènes électriques et capacitifs opérant dans de telles structures est complexe. La figure 4.73 représente la caractéristique  $C(V)$  d'une telle structure utilisée notamment pour la réalisation des microdisplays.



**Fig. 4.73.** Caractéristique  $C(V)$  d'une structure OLED blanche complète réalisé à 100Hz.

La forme de la caractéristique  $C(V)$  d'une structure blanche complète s'avère finalement très similaire à celles des structures bicouche simples étudiées précédemment. On retrouve en effet la tension  $V_t$  correspondant à l'injection des trous (égal à 2V) ainsi que le  $V_{bi}$  correspondant à l'injection des électrons (ici égal à 3V). Le calcul de l'épaisseur diélectrique est également consistant avec la valeur de la capacité géométrique relevée sur ce graphique pour des tensions négatives : environ 33nF, ce qui correspond, à l'incertitude de la permittivité diélectrique constante égale à 3,5 utilisée pour tous les matériaux organiques, à une épaisseur de 79nm. L'épaisseur supposément déposée est de 85nm.

Nous avons également mené ici une étude capacitive en vieillissement d'un dispositif blanc complet. Les variations de la caractéristique  $C(V)$  en fonction du temps de vieillissement sont représentées figure 4.74.

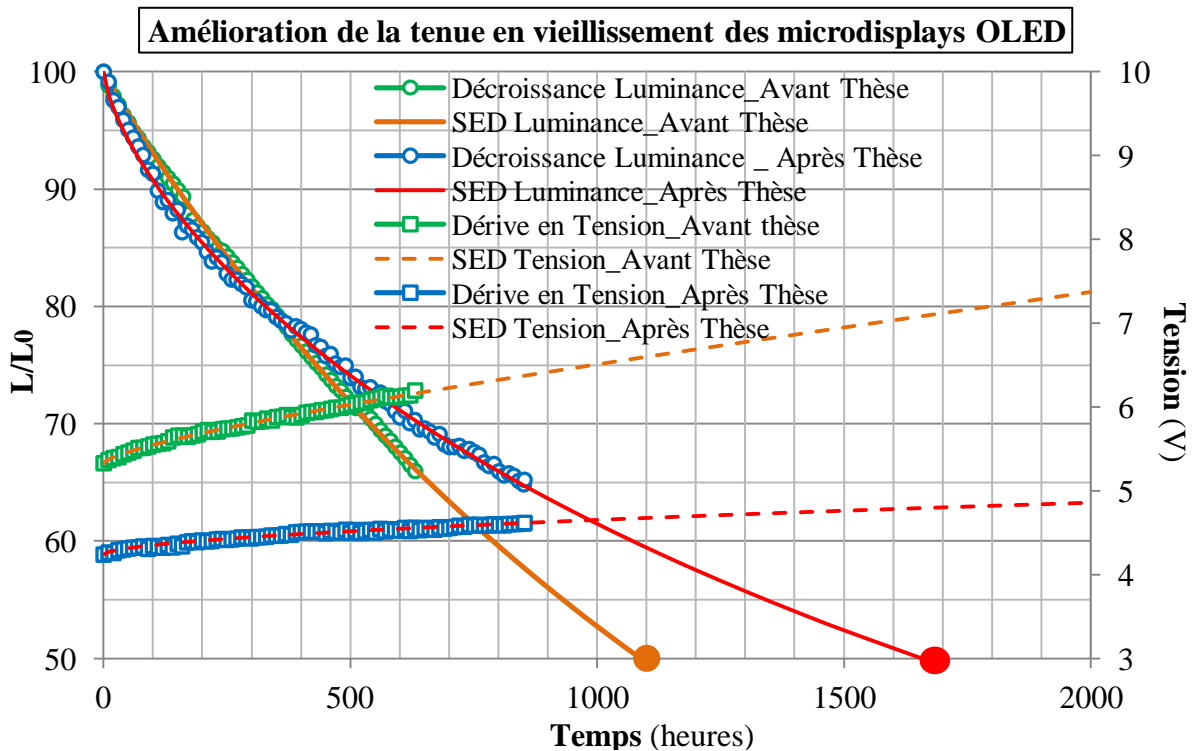


**Fig. 4.74.** Caractéristique  $C(V)$  à 100Hz d’une structure blanche complète en fonction du temps de vieillissement sous densité de courant constante égale à  $180\text{mA}/\text{cm}^2$ .

L’évolution des caractéristiques  $C(V)$  de cette structure blanche complète en fonction du temps de vieillissement est très nette. Un décalage des courbes vers les plus hautes tensions est observé, traduisant une augmentation du  $V_t$  mais également du  $V_{bi}$  de la structure et corroborant ainsi les conclusions de Nowy et al [22]. Cependant, contrairement aux résultats de l’étude de Nowy et al qui montre une diminution de la valeur maximale de capacité à  $V_{bi}$  en fonction du temps de vieillissement (sans toutefois l’expliquer véritablement), ici nous observons une augmentation de cette valeur. Si l’on suppose que cette valeur correspond à la capacité maximale engendrée par l’accumulation des trous aux différentes interfaces des matériaux organiques présents dans la structure juste avant l’injection des électrons, cela signifie que plus le dispositif vieillit (i.e. est stressé électriquement pendant un certain temps), plus les interfaces se dégradent et donc plus le nombre de pièges augmente dans le dispositif. L’évolution de cette capacité à  $V_{bi}$  pourrait à terme représenter un indicateur intéressant pour la caractérisation des structures OLED blanches. Une étude systématique sur différentes structures, présentant notamment différents matériaux, et corrélée avec les résultats en vieillissement de ces mêmes dispositifs, seraient ici nécessaire pour valider ces hypothèses.

## 6. Conclusion chapitre 4

Dans ce dernier chapitre, nous avons passé en revue la plupart des paramètres dans le but d'optimiser nos structures blanches mais également d'en augmenter la tenue en vieillissement. Dans un premier temps, nous avons balayé les paramètres procédés, des épaisseurs déposées aux dopages réalisés en passant par le traitement de surface de l'anode, et nous avons à chaque fois tenté de déterminer les meilleurs paramètres pour la réalisation des microdisplays OLED. Ces études ont d'ailleurs ensuite été étayées et confirmées par la réalisation d'un plan d'expérience qui a permis une vision plus globale et complète des influences respectives de chaque paramètre sur les performances initiales mais également en vieillissement des dispositifs OLED. Les principaux gains en durée de vie ont été obtenus principalement par le traitement de surface de l'anode et l'ajustement de l'épaisseur de l'émetteur jaune. Ainsi, l'ensemble de ces optimisations, couplé aux efforts constants portés sur l'amélioration de l'encapsulation notamment, a permis d'augmenter significativement la durée de vie des microdisplays OLED et de réduire la dérive en tension associée. Les performances en vieillissement d'un microdisplay avant et après ces améliorations sont représentées figure 4.77. Les caractéristiques choisies ici pour illustrer les améliorations apportées en durée de vie et en dérive en tension au terme de ces trois années d'étude sont celles de microdisplays typiques présentant des performances moyennes. Ainsi, un gain de 1,5 a été obtenu sur la durée de vie et un gain de 2 sur la dérive en tension associée.



**Fig. 4.74.** Décroissance en luminance (courbe ronds sur l'axe de gauche) et dérive en tension (courbes carrées sur l'axe de droite) de deux microdisplays OLED représentatifs d'avant (vert) et après (bleu) l'ensemble des optimisations en partie développées dans cette étude. Un burn-in de 24 heures, tel qu'il fut optimisé chapitre 2 paragraphe 2.4.2, a été effectué sur chaque MD et tous deux ont été démarrés à une luminance initiale  $L_0=200\text{Cd/m}^2$  comme défini dans la procédure standard. Une extrapolation par SED est associée à chaque courbe expérimentale. En moyenne, la durée de vie des microdisplays a donc gagné un facteur 1,5 et la dérive en tension a été réduite d'un facteur 2.

Enfinement, afin d'étudier plus en détails les phénomènes capacitifs opérant dans les matériaux organiques des OLED et tenter de mieux comprendre les origines de leur dégradation, une étude par spectroscopie d'impédance a été initiée et s'avère très prometteuse. En effet, cette technique de caractérisation permet notamment l'accès à la compréhension de la dynamique des porteurs de charge dans les structures bipolaires et peut également nous renseigner quantitativement quant à la présence de charges bloquées dans les dispositifs. L'étude de ces caractéristiques, notamment de type  $C(V)$ , en fonction du temps de dégradation vu par les dispositifs se révèle donc extrêmement intéressante pour la compréhension des phénomènes intrinsèques de dégradation des OLED. Cependant, une modélisation numérique plus poussée du comportement électrique et donc capacitif des structures OLED permettrait sans doute une meilleure interprétation des résultats expérimentaux.



## 7. Références chapitre 4

- [1]. J. HWANG ET AL., MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING R 64, 1-31 (2009)
- [2]. H.-T. LU, M. YOKOYAMA, JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH 260, 186-190 (2004)
- [3]. J. KIM ET AL, DISPLAYS 31, 139-142 (2010)
- [4]. R. B. PODE, C. J. LEE, D. G. MOON, J. I. HAN, APPL. PHYS. LETT. 84, 4614 (2004)
- [5]. G. G. ANDERSON, M. P. DE JONG, F. J. J. JANSEN, J. APPL. PHYS. 90, 1376 (2001)
- [6]. J. LI, M. YAHIRO, K. ISHIDA, H. YAMADA, K. MATSUSHIGE, SYNTHETIC MET. 151, 141 (2005)
- [7]. F. WANG ET AL, ORGANIC ELECTRONICS 9, 985-993 (2008)
- [8]. K. KANAI ET AL, ORGANIC ELECTRONICS 11, 188-194 (2010)
- [9]. Y. YI. ET AL, THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS 130, 094704 (2009)
- [10]. J. BOIZOT, V. GOHRI ET H. DOYEUX, MRS PROCEEDINGS 1359, SINGLE-CARRIER DEVICES FOR THE UNDERSTANDING OF VOLTAGE DRIFT PHENOMENA IN OLED (2011)
- [11]. A. J. DREW ET AL, PHYS. REV. LETT. 100, 116601 (2008)
- [12]. Z. D. POPOVIC ET AL, SYNTHETIC METALS 111-112, 229-232 (2000)
- [13]. G. MAO ET AL, APPLIED SURFACE SCIENCE, VOL. 257, 17, 7394-7398 (2011)
- [14]. V. GORODOKIN ET AL, ELECTRICAL & ELECTRONICS ENGINEERS IN ISRAEL, 23, 157-160 (2004)
- [15]. R. V. LENTH, QUICK AND EASY ANALYSIS OF UNREPLICATED FACTORIALS, TECHNOMETRICS, VOL. 31, N°4, 469-473 (1989)
- [16]. J. A. GARRIDO, S. NOWY, A. HÄRTL, ET M. STUTZMANN, LANGMUIR 24, 3897 (2008)
- [17]. S. L. M. VAN MENSFOORT ET R. COEHOORN, PHYS. REV. LETT. 100, 086802 (2008)
- [18]. A. J. CAMPBELL, D. D. C. BRADLEY, E. WERNER, ET W. BRÜTTING, SYNTH. MET. 111-112, 273 (2000)
- [19]. S. BERLEB ET W. BRÜTTING, PHYS. REV. LETT. 89, 286601 (2002)
- [20]. J. BOIZOT, L. DEYRA ET H. DOYEUX, DOPING INFLUENCE IN ORGANIC HOLE-TRANSPORT MATERIAL ON ELECTRICAL MODELS DETERMINED BY IMPEDANCE SPECTROSCOPY, IDW'11 (SID) (2011)
- [21]. T. KAJI ET AL, ADV. MATER. 21, 3689 (2009)
- [22]. S. NOWY ET AL., J. APPL. PHYS. 107, 054501 (2010)
- [23]. W. BRÜTTING, S. BERLEB ET A. G. MÜCKL, ORG. ELECTRON. 2, 1-36 (2001)

# Conclusion Générale

Très récemment, fin 2011, Sony montra la faisabilité d'intégration d'un microdisplay OLED dans le viseur de son dernier appareil photo reflex compact. L'ouverture de ce marché montre la qualité vidéo atteinte par les microdisplays OLED et prouve leur compétitivité face à la technologie LCD ; cela justifie par ailleurs le travail accru effectué ces dernières années quant à la résolution des derniers problèmes inhérents à la technologie OLED et a également motivé ce travail. En effet, un des verrous de cette technologie reste la dégradation des performances des écrans dans le temps. La compréhension des mécanismes de dégradation des écrans OLED en fonctionnement et donc la résolution de ces problèmes de durée de vie représentent aujourd'hui une des clés vers la commercialisation à grande échelle des microdisplays OLED.

Cette étude a donc d'abord consisté à comprendre et recenser les différents mécanismes de dégradation engendrant la baisse des performances des microdisplays OLED. Centré principalement sur la réduction de la perte en luminance ainsi que de la dérive en tension engendrée lors du fonctionnement à courant constant des écrans OLED, nous avons commencée par établir une procédure de test pour qualifier ces dégradations puis nous avons défini expérimentalement un certain nombre de facteurs afin surtout de réduire le temps d'acquisition des résultats de durée de vie. Ensuite, nous avons recensé l'ensemble des dégradations connues et caractéristiques des OLED en les confrontant aux spécificités des microdisplays. Nous avons alors analysé de manière systématique chaque paramètre de la structure OLED afin de caractériser son influence sur les performances en vieillissement des microdisplays et définir les meilleurs ajustements à effectuer. Ainsi, le traitement de surface de l'anode, l'épaisseur d'une couche intermédiaire d'oxyde à l'anode ou encore le type de cathode utilisé ont chacun leur tour été optimisés. L'étude des épaisseurs et des dopages des couches organiques, des couches d'injection aux couches d'émission en passant par les couches de blocage, a également été réalisée et complétée par une approche plus globale sous forme de plan d'expériences. Les principales améliorations ont été apportées par

l'optimisation du contact anodique et l'optimisation des épaisseurs des couches d'émission. La première amélioration a notamment permis de réduire les tensions de fonctionnement des microdisplays et de diminuer leur dérive en tension en fonctionnement à courant constant. La seconde amélioration provient principalement de l'optimisation de l'épaisseur de l'émetteur jaune : une augmentation de cette épaisseur a en effet permis d'accroître significativement le nombre de désexcitations radiatives des excitons au sein de cette couche, diminuant alors la dégradation de l'émetteur et engendrant ainsi un gain notable de la durée de vie des microdisplays.

Les études parallèles menées au sein de la société Microoled sur l'amélioration de l'encapsulation des microdisplays ou encore sur l'optimisation des procédés de dépôt des matériaux, certes portés principalement sur la diminution des phénomènes de dégradation extrinsèques, ne peuvent cependant pas être exclus des travaux ayant contribué à la nette amélioration des performances en vieillissement atteinte à la fin de ces trois années d'étude. La qualité des matériaux utilisés ainsi que leurs performances intrinsèques sont également des facteurs importants des améliorations observées. Ainsi, depuis le début de ce travail de thèse, des gains de 1.5 en durée de vie et de 2 sur la dérive en tension des microdisplays ont été atteints.

Une dernière partie de cette étude, plus exploratoire, a été consacrée à la compréhension des phénomènes capacitifs opérant dans les OLED. La technique de caractérisation par spectroscopie d'impédance se démocratisant pour les matériaux organiques, nous avons tenté ici d'abord d'en comprendre les fondamentaux puis de l'appliquer à nos structures. L'étude de structures simplifiées de type mono- ou bicouche a notamment permis d'appréhender en premier lieu les comportements capacitifs et fréquentiels de structures organiques mono- puis biporteur. Nous avons alors montré que la compréhension de la dynamique des charges dans des dispositifs multicouche complexes était la clé vers la réduction des problèmes de charges piégés notamment aux interfaces et donc vers la réduction des mécanismes de dégradations électriques internes des OLED. Les dégradations opérant pendant le vieillissement d'un microdisplay OLED ont également été étudiées. Finalement nous avons montré aussi l'utilité de cette technique quant à la caractérisation électrique des matériaux : elle permet en effet l'accès facile et non destructeur à un certain nombre de paramètres intrinsèques clés comme la

valeur de  $V_{bi}$  ou encore l'épaisseur de la couche déposée, qui à termes pourraient notamment devenir des spécifications standards dans la qualification des microdisplays OLED.

Cette étude a montré que l'optimisation fine d'un empilement OLED blanc standard pouvait apporter beaucoup dans la réduction des différents mécanismes de dégradation intrinsèques des microdisplays OLED. En effet, l'optimisation de l'injection, du transport et de la recombinaison des charges est un facteur clé dans l'obtention d'un dispositif à haute efficacité et donc potentiellement à longue durée de vie. Cependant, l'influence des performances intrinsèques des matériaux mêmes est loin d'être négligeable et pourrait représenter dans les années à venir une des voix principales de recherche dans l'amélioration des performances en vieillissement des dispositifs OLED. De plus, bien qu'ayant significativement réduit la dérive en tension des dispositifs pendant leur fonctionnement à courant constant, celle-ci n'est toujours pas nulle. Travailler à la réduction de ce phénomène reste donc toujours une priorité et pourrait encore participer à une amélioration de la durée de vie des microdisplays OLED.

# P*ublications*

{1} V. Gohri, J. Boizot, H. Doyeux, G. Haas, CMOS Compatible High Brightness and Low Operating Voltage Green OLED, SPIE Optics Photonics (2011)

{2} J. Boizot, V. Gohri, H. Doyeux, Single-Carrier Devices for the Understanding of Voltage Drift Phenomena in OLED – MRS Proceeding, 1359 (2011)

{3} J. Boizot, L. Deyra, H. Doyeux, Doping Influence in Organic Hole-Transport Material on Electrical Models determined by Impedance Spectroscopy – IDW (SID) (2011)

{4} V. Gohri, J. Boizot, H. Doyeux, G. Haas, Integration of High Brightness and Low Operating Voltage Green OLED on CMOS backplane (2012) – JPE (2012) (submitted)

---

## CMOS Compatible High Brightness and Low Operating Voltage Green OLEDs



Vipul GOHRI<sup>1</sup>, Julien BOIZOT<sup>1</sup>, Henri DOYEUX<sup>2</sup> and Gunther HAAS<sup>1</sup>

<sup>1</sup> MICROOLED, 7 Parvis Louis Neel, BP 50, 38040 Grenoble Cedex 9, France

<sup>2</sup> CEA-LETI, DOPT/LTCV, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9, France

Contact : vipul.gohri@microoled.net

### Present study

**Introduction:** Integration of Organic light emitting diode (OLED) technology<sup>[1-2]</sup> with mainstream consumer displays has increased significantly in the recent years. OLEDs can be utilized in high luminance applications such as lighting, signage and optical projection systems including head-up display. OLED based microdisplays<sup>[3]</sup> are promising candidates for high resolution head-up displays. Integration of a fluorescent green top-emitting OLED stack onto a silicon CMOS backplane for microdisplay applications is reported.

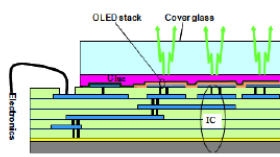


Fig 1: Schematic of an OLED stack deposited on top of CMOS backend pixels

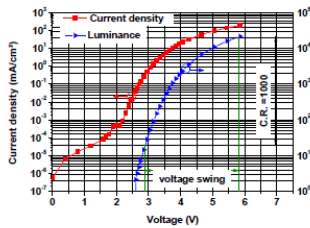


Fig 2: Current density-voltage-luminance (IVL) characteristics of a typical green OLED. For CMOS compatibility, the voltage swing to achieve a contrast ratio of 1000, must lie within CMOS voltage budget (3.3 V)

**Goals:** Optimization of OLED stack to:

- Improve current efficacy (cd/A)
- Achieving high brightness at low voltages
- Realise long device lifetimes at high operating luminances

To inject charges in the device at low applied bias, the OLED devices are fabricated using highly conductive doped charge transport layers. Further, high Tg small molecule organic materials are used to construct a robust stack.

### Experiments

The different device stacks presented in this work have the following configuration: Al-Cu anode / p-doped hole transport layer 2 vol % dopant (HTL) / electron blocking layer (EBL) / doped emission layer 5 vol% dopant (EML) / hole blocking layer (HBL) / n-doped electron transport layer 2 vol % dopant (ETL) / semi-transparent cathode contact Ag / thin film encapsulation. All the layers have been vacuum deposited.

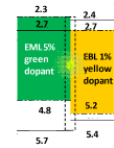


Fig 3(a): Device GR: green doped EML and yellow doped EBL

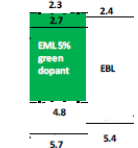


Fig 3(b): Device GE1-GE4 with green doped EML

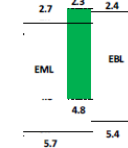


Fig 3(b): Device GT: EML doped with green in a 5 nm zone adjacent to EBL

Table 1: Device structures

Layer thickness (nm) →	Organics thickness	EML	Cathode
Device ↓			
GR	100	15	15
GE1	96	25	25
GE2	96	35	25
GE3	96	40	25
GE4	96	45	25
GT	96	35	25

- UV excitation is used to measure the photoluminescence (PL) spectrum
- Aged and virgin devices are excited with UV wavelength and the corresponding spectra and luminances are measured

### Results and Discussion

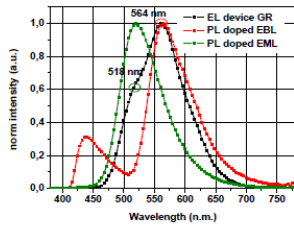


Fig 4: EL (electroluminescence) spectrum of device GR. PL (photoluminescence) spectra of thin films of doped EML and EBL.

- Device GR exhibits green and yellow emission from both doped EML and EBL respectively
- Exciton recombination around EML/EBL interface (emission zone determination)
- Use this knowledge for optical simulations

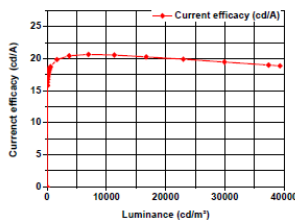


Fig 7: Current efficacy versus luminance for device GE2.

- Low roll-off even at very high brightness

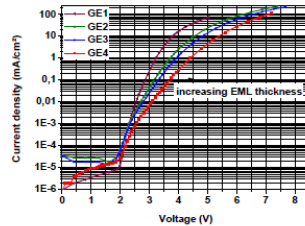


Fig 5: IV characteristics of devices GE1-GE4.

- Slope of IV curve is lowered with increasing thickness
- Significant voltage drop on EML
- Resistive character of EML

Table 2: Voltage swing for green devices

Device (EML nm)	Voltage swing (V)
GE1 (25)	2.2
GE2 (35)	3
GE3 (40)	3.1
GE4 (45)	3.4

- Most efficient devices GE2 and GE3 put in lifetime test as the voltage swing is within the CMOS budget and devices

Table 3: Constant current device lifetime at 5,000 cd/m<sup>2</sup>

Device	Lifetime
GE2	6,000 hours
GE3	8,800 hours

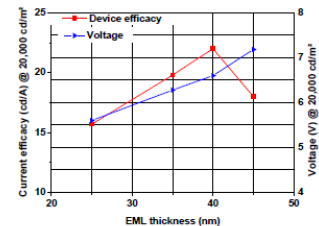


Fig 6: Variation of current efficacy and operating voltage with EML thickness.

- Device efficacy reaches a maximum of 22 cd/A @ 20,000 cd/m<sup>2</sup> for device GE2
- Operating voltage continues to increase with EML thickness
- In device GE1, electrons majority carriers in EML. With increasing thickness electron flow reduced in EML, resulting in better charge balance (GE2 and GE3)
- Even higher thickness of EML (GE4), further reduction of electron flow leads to decrease in charge balance and efficacy

Table 4: Ageing comparison of devices GE 2 and GT

Measure →	Efficacy loss (%)	Luminance loss measured by UV excitation (%)
Aged device ↓		
GE2	50	24.5
GT	50	35.5

- Emitter ageing during lifetime is not uniform throughout the complete EML
- Ageing more pronounced near recombination interface
- Emitter ageing probably not be the only reason for efficacy loss

### Conclusion and Perspective

We have demonstrated robust and highly efficient green OLEDs compatible with CMOS backplane. Optimizations are made to maximize the device efficacy, yielding an efficacy of 22 cd/A at 20,000 cd/m<sup>2</sup> for a device with 40 nm EML. The optimized devices with 35 nm and 40 nm EML have a lifetime of 6,000 hours and 8,800 hours respectively at a high brightness of 5,000 cd/m<sup>2</sup>. Investigation into ageing of devices shows that the zone in immediate vicinity of exciton recombination interface is primarily responsible for luminance loss. The voltage swing and efficacy for devices can further be improved by using highly efficient phosphorescent emitter systems as EML.

### References

- [1] C. W.Tang et al/ Appl. Phys. Lett, 51(12), 913-915 (1987)
- [2] G. Haas et al/ SID Symposium Digest of Technical Papers, 37(1), 1764 – 1766 (2006)
- [3] W.E. Howard et al/ IBM journal of research and development, 45 (1), 115 – 127 (2001).

## Single-Carrier Devices for the Understanding of the Voltage Drift in Organic Light Emitting Diodes

J. Boizot<sup>1</sup>, V. Gohri<sup>1</sup> and H. Doyeux<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Technology and Components for the Visualization, Optronics Department, CEA-LETI Grenoble, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9, France

### ABSTRACT

The aim of this study is to analyze and mitigate the voltage drift phenomenon observed in top-emitting organic light emitting diodes (OLED) when driven at constant current. An operating device may experience voltage increase over time due to factors such as interface or bulk material degradation, charge accumulation and formation of trap states. Single-carrier devices were fabricated to understand the contribution to voltage drift from each of these causes. Doping in electron injection layer (4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline or Bphen) and hole injection layer (2, 2', 7, 7'-tetra (N, N-di-tolyl) amino-spiro-bifluorene or Spiro-TTB) were optimized to obtain ohmic injection contacts. Devices with tris (8-hydroxy-quinoline) aluminum (Alq3) degrade significantly with holes injection and undergo high voltage increase in lifetime test measurements. On the contrary, devices with N, N'-di (naphthalen-1-yl)-N, N'-diphenyl-benzidine (NPB) exhibit an ambipolar charge transport behavior and low voltage drift under both hole and electron injection.

### INTRODUCTION

Although the lifetime and reliability of organic light-emitting diodes (OLED) have been improved significantly since the first reported OLED by Tang and Van Slyke<sup>[1, 2]</sup>, a complete understanding of the device degradation mechanisms remains elusive. When driven at constant current, electroluminescence efficiency tends to decrease and driving voltage tends to increase. This study is meant to target the origin of voltage drift observed in a typical top-emitting stack during operation. The charge balance is crucial parameter for device stability<sup>[3]</sup>. An excess of one kind of charge carrier would lead to low device efficiencies. This excess does not contribute to radiative recombinations; rather it can just pass through the thickness of the device. This can lead to deleterious effects such as degradation of organic materials, interfaces, charge accumulation and trap formation. Thus, the choice of charge transport,

injection and blocking materials is very important for maximizing radiative recombinations and achieving highly-efficient and long-lifetime devices. In the present work, we studied charge transport in some common small molecule materials by fabricating simple devices. The doping for hole and electron transport layers was optimized for achieving high charge mobilities and ohmic injection contacts. Further, the charge blockers NPB and Alq3 have also been studied to ascertain their behavior to both electrons and holes.

## EXPERIMENT

Electron and hole only devices are done using doped charge injection layers. For the electron and hole transport layers, Bphen is doped with an alkaline earth metal M and STTB is doped with F4-TCNQ (2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane) respectively. The doping amount corresponds to weight percentage. The intrinsic layers are formed from Alq3 (Tris (8-hydroxyquinolinato) aluminum) and NPB (N'-diphenyl-N, N'-bis (1-naphthyl) (1, 1'-biphenyl)-4, 4'diamine) materials. The Si substrates are pre-patterned with Al-Cu/TiN anodes with an active area of 44mm<sup>2</sup>. Silver is deposited as a top metal contact. All the materials are evaporated in a UHV chamber at a pressure lower than 10<sup>-7</sup> mbar. A thin film is then deposited to serve as an encapsulation. The following devices were realized :

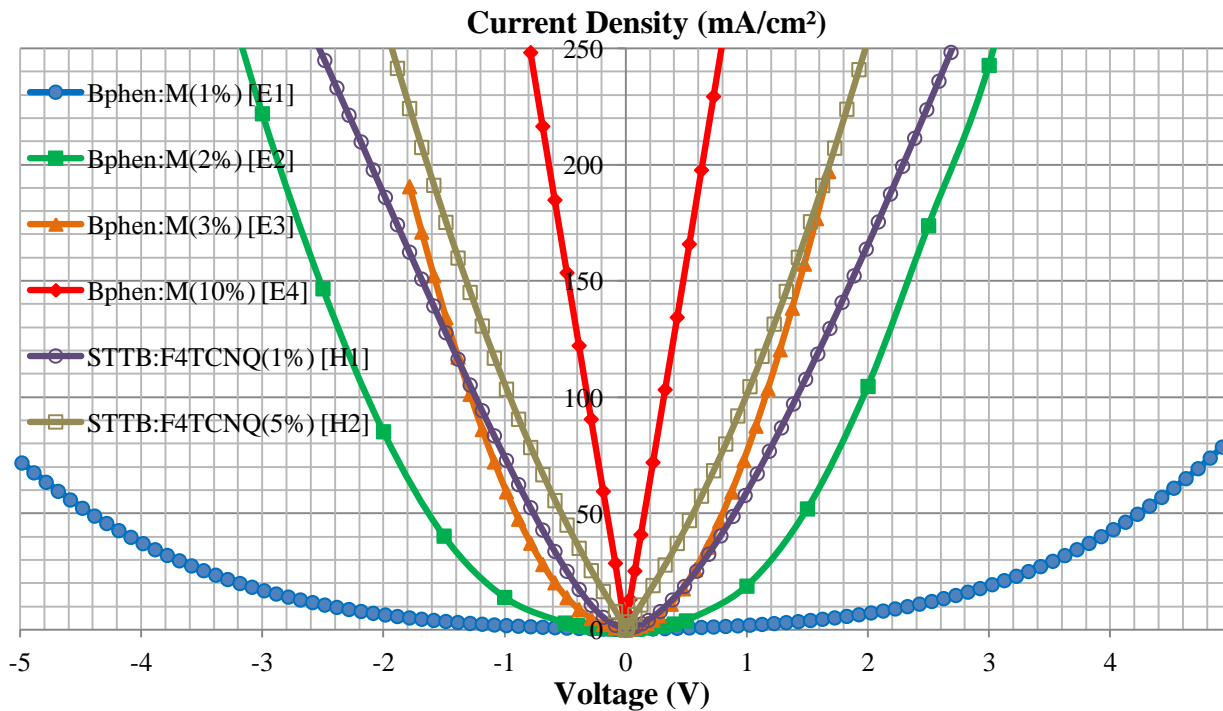
Devices	Structure
E1	Al-Cu/TiN/Bphen:M 1 % (100 nm)/Ag (25 nm)/thin film encapsulation
E2	Al-Cu/TiN/Bphen:M 2 % (100 nm)/Ag (25 nm)/thin film encapsulation
E3	Al-Cu/TiN/Bphen:M 3 % (100 nm)/Ag (25 nm)/thin film encapsulation
E4	Al-Cu/TiN/Bphen:M 10 % (100 nm)/Ag (25 nm)/thin film encapsulation
E5	Al-Cu/TiN/Bphen:M 2 % (42 nm)/Alq3 (50 nm)/Bphen:M 2 % (42 nm)/Ag (25 nm)/thin film encapsulation
E6	Al-Cu/TiN/Alq3 (50 nm)/Bphen:M 2 % (42 nm)/Ag (25 nm)/thin film encapsulation



H1	Al-Cu/TiN/STTB:F4TCNQ 1 % (100 nm)/Ag (25 nm)/thin film encapsulation
H2	Al-Cu/TiN/STTB:F4TCNQ 5 % (100 nm)/Ag (25 nm)/thin film encapsulation
H3	Al-Cu/TiN/STTB:F4TCNQ 1 % (32 nm)/NPB (50 nm)/STTB:F4TCNQ 1 % (32 nm)/Ag (25 nm)/thin film encapsulation
H4	Al-Cu/TiN/STTB:F4TCNQ 1 % (32 nm)/NPB (50 nm)/Ag (25 nm)/thin film encapsulation

**Table I.** Structure of devices realized for this study. E1 to E6 are electron-only devices while H1 to H4 are hole-only devices.

The current-voltage (I-V) characteristics were measured in dark ambience using Keithley source multimeter (see Fig. 1). Voltage drifts over 150 hours were recorded in direct and reverse mode (by convention direct mode corresponds to electron injection from the cathode and hole injection from the anode) on all the devices operating at a constant current density of 50 mA/cm<sup>2</sup> (Table III).



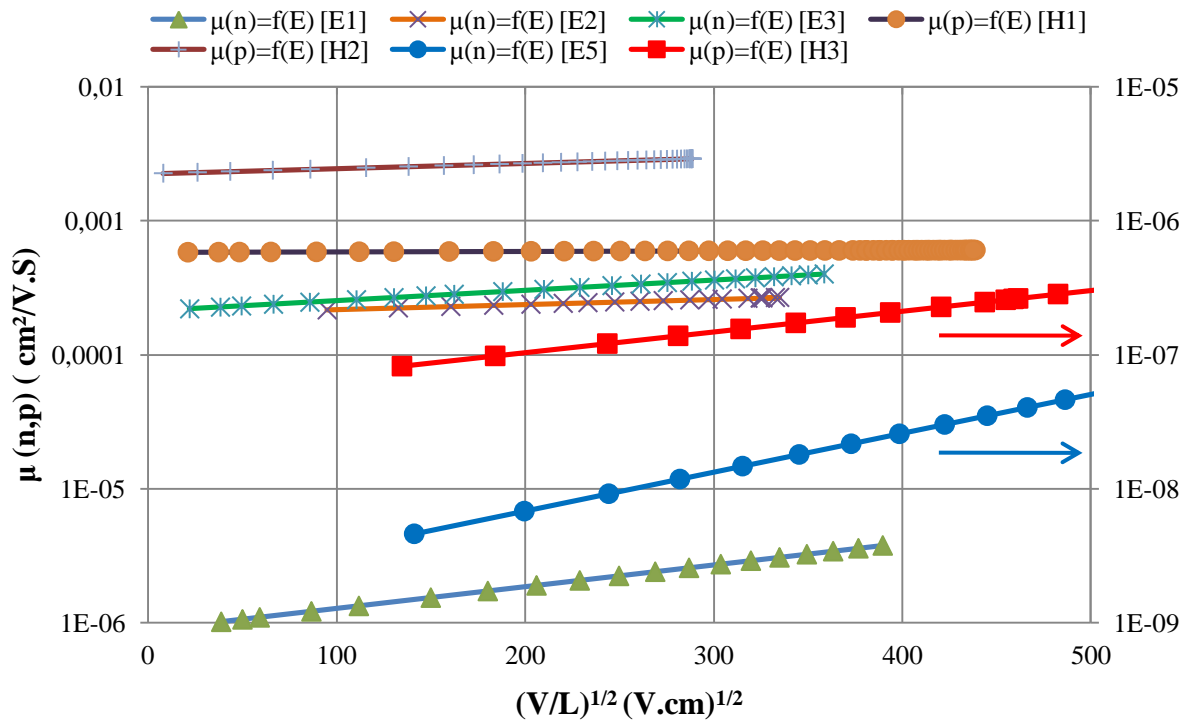
**Fig. 1.** Experimental J-V characteristics of single layer devices: E1 to E4 and H1 to H2.

## DISCUSSION

The Pool-Frenkel (P-F) field-dependent carrier mobilities <sup>[4]</sup> were extracted from the J-V behavior of the devices using the expression below:

$$J(V) = \frac{9}{8} \varepsilon_0 \varepsilon_r \mu_0 \exp\left(0.89 \gamma \sqrt{V/L}\right) V^2 / L^3 \quad (\text{Eq. 1})$$

where J represents the current density, the dielectric constant of the organic material is always assumed as  $\varepsilon_r = 3$ ,  $\varepsilon_0$  is the vacuum permittivity, V is the applied voltage, L is the thickness of the sandwiched layer,  $\mu_0$  is the zero-field mobility and  $\gamma$  is the field enhancement factor of the mobility.



**Fig. 2.** P-F type mobilities vs. electric field.

In Fig. 2 above, the logarithm of carrier mobility has been plotted against the square root of electric field. The zero-field mobility  $\mu_0$  and the field enhancement factor  $\gamma$  listed in Table II were extracted by curve fitting with good accuracy and were used in the formula below to obtain field-dependent mobility  $\mu$ :

$$\mu = \mu_0 \exp\left(0.89 \gamma \sqrt{V/L}\right) \quad (\text{Eq. 2})$$

Devices	$\gamma$ (cm/V) <sup>1/2</sup>	$\mu_0$ (cm <sup>2</sup> /V.s)
E1	4.2E-3	8.8 E-7
E2	1E-3	1.99E-4
E3	2E-3	2.11E-4
E5	7.5E-3	1.8E-9
H1	1E-4	5.8E-4
H2	1E-3	2.24E-3
H3	4E-3	5.1E-8

**Table II.** Extracted  $\gamma$  and  $\mu_0$  values for E1, E2, E3, E5, H1, H2 and H3 devices using P-F model.

The electron mobility in device E1 is in the order of  $10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/V.s, which is rather low if compared to mobility for an undoped Bphen cited in literature [5]. As Bphen has a low glass-transition temperature ( $T_G$ ) of 55°C, Bphen tends to get crystallized when under-doped. This in turn reduces the charge mobility in the material 1 wt% M is not effective to raise the  $T_G$  of the Bphen and hence the properties get deteriorated even more than pristine Bphen. Hence, 2% doping was tried. As in device E2, the mobility increases by two orders of magnitude to  $10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/V-s; this is direct evidence that at 2% M the doped Bphen does not crystallize. At 3% as in device E3, the increase in mobility over E2 is relatively small. For device E4 with 10 % M, the P-F model cannot give a reasonable fit as the current density no longer varies directly with voltage raised to power 2 instead with a power of 1. This behavior is typical of ohmic conductors, which follow the relation mentioned below:

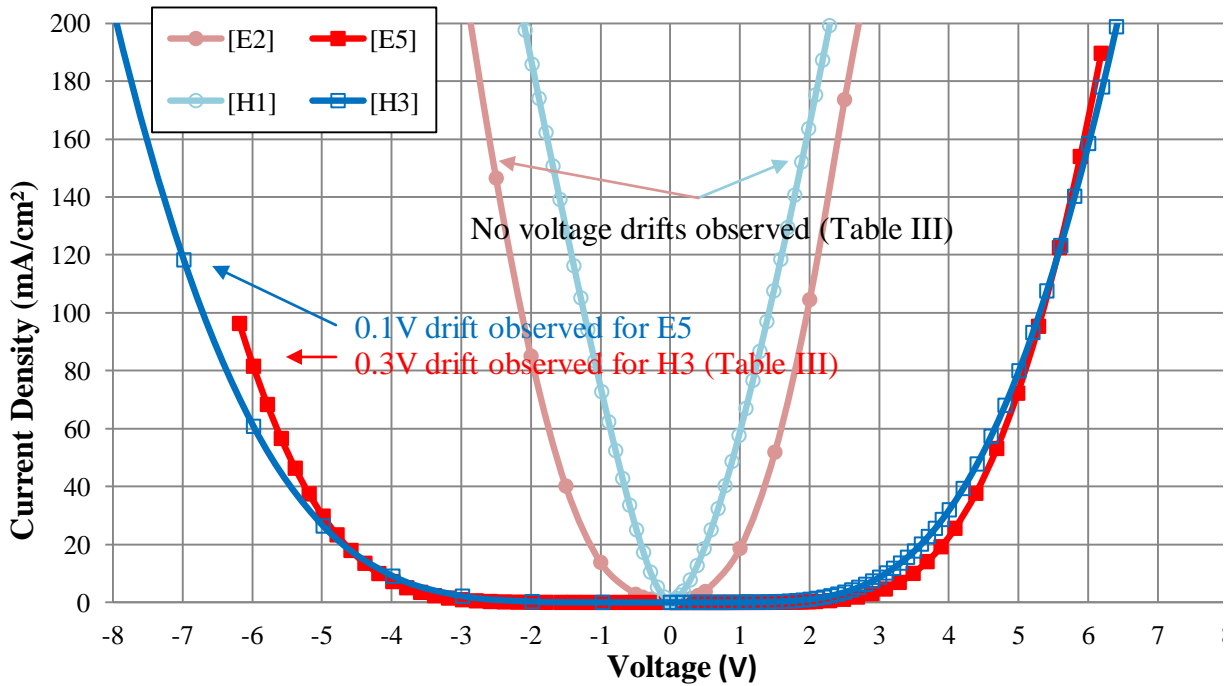
$$J = \sigma \cdot E \quad (\text{Eq. 3})$$

where  $J$  is the current density,  $\sigma$  the conductivity and  $E$  is the electric field. The slope of  $J$  vs.  $E$  plot yields the conductivity of the doped layer. The value of  $\sigma$  has been determined to be  $8.10^{-5}$  S/cm in device E4 and is in good agreement with other studies <sup>[6]</sup>.

The device H1 at 1 % F4TCNQ doping shows a hole mobility in the order of  $10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/V.s. STTB host is not critical in term of crystallization as its  $T_G$  is 145°C. Device H2 with 5% F4TCNQ exhibits 5 times higher mobility at around  $3.10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/V.s. Devices with higher F4TCNQ doping into STTB were not tried here because the low  $T_G$  of F4TCNQ could decrease the overall  $T_G$  of this complex and induce crystallization problems.

The single layer devices E1, E2, E3, E4, H1 and H2 when operated in forward or reverse bias, exhibit no voltage increase even after 150 hours operation at 50 mA/cm<sup>2</sup> current density (Table III). These results demonstrate that when the p- and n-doped transport layers encounter only hole and only electron currents respectively, there is no bulk or interfacial degradation. Therefore, one can comment that there is no trap states formation or charge accumulation over time in these devices.

Single-carrier devices were then realized. The mobilities of E5 and H3 were extracted from J-V curves <sup>[7]</sup> using the same Eq. 1 than previously and mobilities vs. electric field are shown in Fig. 2 above. These estimations of mobilities in Alq3 and NPB were only possible because of the (quasi-) ohmic contact induced by the doped injection layers. Indeed the potential drop in these layers can be neglected compared to the drop in Alq3 or NPB (see comparison of J-V curves between E2 and H1 respectively with E5 and H3 on Fig. 3).



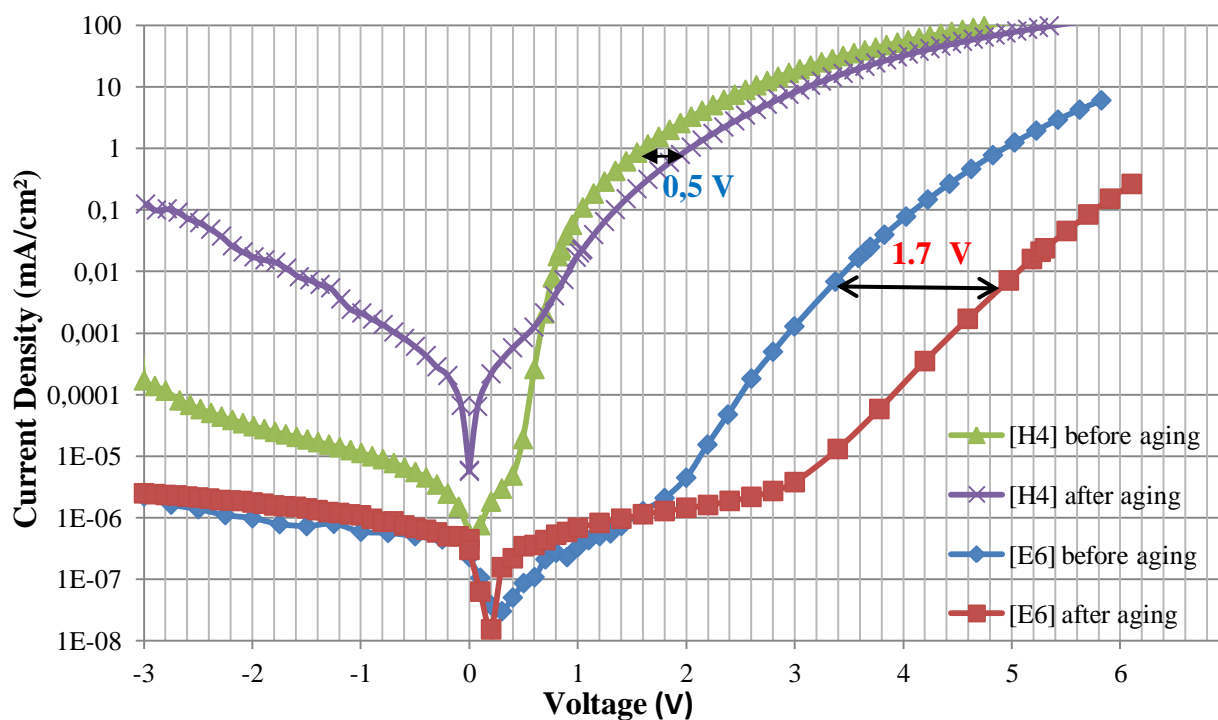
**Fig. 3.** Experimental J-V curves of E2 and H1 compared with E5 and H3.

E5 and H3 were tested for voltage drift in forward bias. Results shown in Table III indicate the degradation of Alq3 and NPB in terms of voltage drift. A voltage increase of 0.3V is observed for device H3 and only 0.1V for E5. This drift is significant and possibly arises from trap states formation in the intrinsic layers. It must be noted here that the thickness of the intrinsic layers tested is 50nm each. The density of trap states is directly proportional to the layer thickness. In practice, 5nm to 10nm of blocking layers are sufficient for fluorescent devices. Therefore, the value of voltage drift arising in such low thicknesses becomes insignificant compared to drift of full device stack.

E6 and H4 were then realized in order to characterize the degradation of these two materials when blocking charges. J-V curves before and after 150 hours aging for both devices are shown in Fig. 4 below. E6 shows a low drift of 0.15V when driven in reverse bias but in forward bias high drift of 1.7V was observed. This can be explained by the fact that in the reverse bias holes are blocked at Bphen/Ag interface owing to the high energy barrier and low mobility for holes in Bphen. Therefore, the majority carriers are electrons entering through Al-Cu/TiN into Alq3 as it has high electron mobility. In reverse bias the recombination takes place at Bphen/Ag interface. In case of forward bias holes are blocked at the TiN/Alq3 interface owing to low hole mobility of Alq3, whereas electrons are readily injected into Bphen from Ag. Here, the recombination takes place at TiN/Alq3 interface. As

reported by Popovic et al <sup>[8]</sup>, when holes pass through Alq3 unstable cationic species are formed which leads to degradation of the material and hence resulting in high voltage increase over time.

The same reasoning can be applied to device H4. Significant voltage drift of 0.5V is also observed when applying constant direct current for 150 hours. However the degradation at NPB interface is lower than the one observed in Alq3 in the same condition. NPB is known to show ambipolar charge transport properties <sup>[9]</sup> and hence the recombinations are not only happening and degradating NPB/Ag interface but can also sprawl in bulk NPB or even at the STTB/NPB interface. Thus the formation of traps is not so localized and the NPB/Ag interface not as critical for electrons as TiN/Alq3 is for holes.



**Fig. 4.** Experimental J-V curves before (empty symbols) and after (full symbols) voltage drift experiment (in direct mode).

Devices	Voltage drift after 150 hours at 50 mA/cm <sup>2</sup> - <b>Direct bias</b>	Voltage drift after 150 hours at 50 mA/cm <sup>2</sup> - <b>Reversed bias</b>
H1, H2	0	0
E1, E2, E3, E4	0	0
H3	0.3	0.3
E5	0.1	0.1
H4	0.5	0
E6	1.7	0.15

**Table III.** Table summing up voltage drift results after 150 hours when applying 50 mA/cm<sup>2</sup> direct and reversed constant currents.

## CONCLUSIONS

Single-carrier devices represent a very interesting, low-cost and fast-processing tool for the understanding of full stack design and the extraction of intrinsic electrical parameters of organic layers. In this systematic study we used single-carrier devices to target the problem of voltage drift induced during lifetime. We estimated carrier mobilities of doped-Bphen and doped-STTB for different doping using P-F model. Ohmic layers of Bphen were realized at 10% metal doping. Further, it has been demonstrated that the doped transport layers do not induce voltage increase over time. Hence, an analysis of common charge blocking materials is therefore made to ascertain the main cause of voltage drift. Electron and hole mobilities in Alq3 and NPB were calculated. It has been shown that the present blocking materials are effective in blocking but they undergo significant degradation under prolonged device operation. Overall, Alq3 induced the highest voltage drift among all the studied materials. Here, we can conclude that an ideal candidate for replacement of Alq3 is one which is more chemically stable to holes and has a deeper HOMO level.

## REFERENCES

- [1]. Tang C W, Slyke V / Appl Phys Lett, 1987, 51:913
- [2]. Tang C W, Slyke V, Chen C H / J Appl Phys, 1989, 65:3610

- [3]. Di C A et al / Appl Phys Lett, 2007, 90:133508
- [4]. Yasuda T et al / J Appl Phys, Part 1, 2002, 41:5626
- [5]. Khizar-ul-Haq et al / Semicond. 30(11)
- [6]. M Pfeiffer et al / Organic Electronics 4, 89–1037 (2003)
- [7]. Schwartz et al / Appl Phys Lett 93, 073304 (2008)
- [8]. Z D Popovic et al / Synthetic Metals 111-112 (2000) 229-232
- [9]. S C Tse et al / Appl Phys Lett 90, 213502 (2007)



## **Doping influence in organic hole-transport material on electrical models determined by impedance spectroscopy**

Julien Boizot<sup>1</sup>, Loïc Deyra<sup>1</sup>, Henri Doyeux<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Technology and Components for the Visualization, Optronics Department, CEA-LETI Grenoble, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9, France

### **ABSTRACT**

The hole-transport electrical properties of Spiro-TTB doped with F4-TCNQ were investigated using impedance spectroscopy based on single layer structure. Frequency-dependent complex impedance was measured under discrete voltages for undoped then doped STTB. Depletion zones induced only by doping were characterized and model by a specific electrical equivalent circuit.

### **1. INTRODUCTION**

We propose here to use impedance spectroscopy (IS) to investigate charge carrier injection through electrically doped organic hole injection layer (HIL). IS is indeed a powerful method for characterizing many electrical properties of materials and their interfaces. It has already been successfully applied for organic electronics with the great advantage of being a fast non-destructive analysis.

We analyze basic metal-organic-metal structures where the organic layer under test is a STTB layer, undoped first and then doped with 5% F4TCNQ. We perform a comparative study thus validating previous work of Chung-Chia Chen et al [1]: a conventional ‘RC’ equivalent electrical circuit was indeed a good model for the undoped HIL. However we show that adding a second ‘RC’ module is enough to model the 5% doped hole-transport material subsequently taking into account the depletion zones involved near the electrodes.

### **2. Experimental**

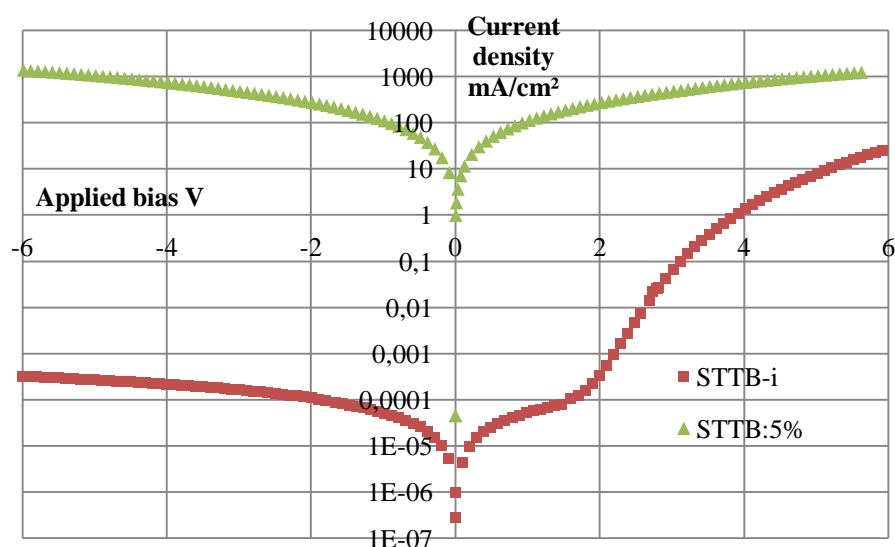
The STTB hole-transport material studied here is a very common material, widely used as hole injection layer in organic devices. The p-type conductive dopant F4TCNQ was co-

evaporated with STTB. Two devices were thus manufactured on the same structure: AlCu/STTB: F4TCNQ (x wt. %, 100nm)/Ag (25nm) (x=0 and 5). AlCu anode was cleaned by thermal and plasma treatments. All the organic and metal layers were evaporated in a UHV chamber under a pressure lower than  $10^{-7}$  mbar. A thin film was then deposited to serve as an encapsulation. The active area of the devices was  $0.44 \text{ cm}^2$ .

The difference between the low LUMO of STTB (1.9 eV) and the relatively high work function of Ag (4.6 eV) results in a too large injection barrier for electrons and leads to a single-carrier (hole-only) behaviour for these devices. The complex impedance was measured using a Hewlett Packard 4192A impedance analyzer. The amplitude of ac signals was kept at 100mV rms and frequencies were browsed from 10 to  $5 \times 10^6$  Hz.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

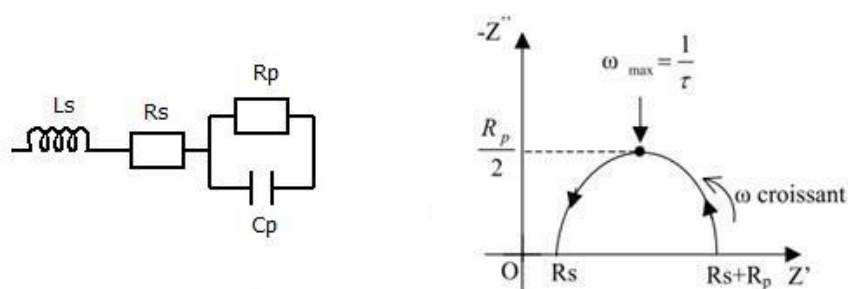
Investigation of current density-voltage characteristics (Fig. 1) of both devices reveals two very different electrical behaviors contingent on F4TCNQ doping percentage. For undoped STTB sandwiched in between electrodes it shows a perfect diode-type behavior where carriers can only be injected at a certain positive threshold voltage. On other hand, for doped STTB, the contact made with electrodes is ohmic [2] and no threshold voltage is observed.



**Fig. 1** Current density vs. applied voltage characteristics of hole-only devices for different F4TCNQ doping percentage in STTB.

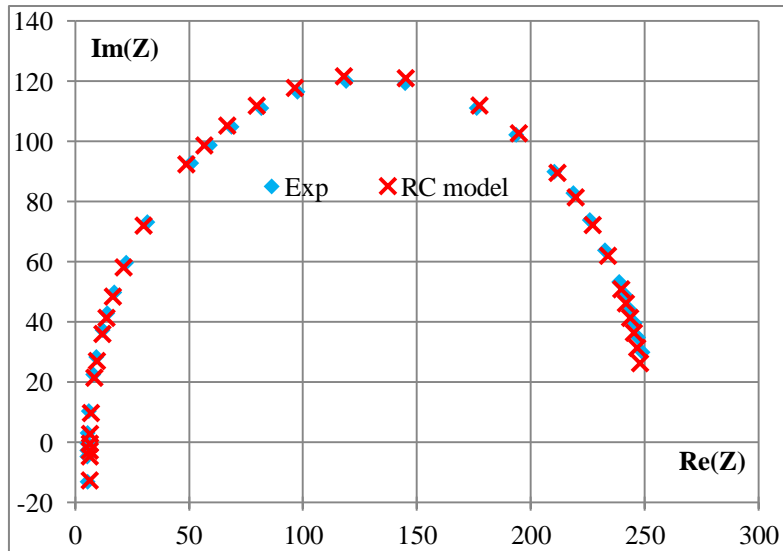
We propose here to analyze those two devices showing very distinct electrical behaviors by IS. With this technique, an alternative signal  $V_0 + V_{osc} \cdot \sin(\omega t)$  is applied to the sample

(Vosc was kept at 100mV). The real and imaginary parts of the complex impedance ( $\text{Re}(Z)$  and  $\text{Im}(Z)$ ) are measured depending on the applied alternative signal frequency. For a unique layer, the simplest model used is composed of a resistance  $R_s$  in serie with a parallel combination of a resistance  $R_p$  and a capacitor  $C_p$  (see left scheme on Fig. 2). When  $\text{Im}(Z)$  is plotted versus  $\text{Re}(Z)$ , a semi-circle can be observed (see Cole-Cole plot on right part of Fig. 2) and model parameters can be retrieved graphically from the semi-circle radius and the imaginary part of the impedance maximum as indicated on Fig. 2.

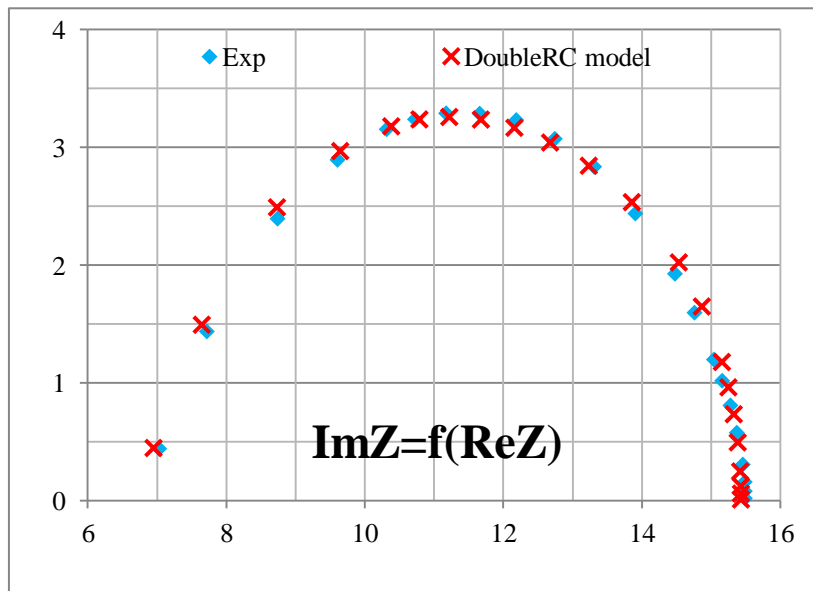


**Fig. 2** Equivalent electrical diagram (left) and associated Cole-Cole plot of complex impedance (right).

IS can thus be used to determine equivalent circuits that have the same complex impedance as the studied layer. An equivalent system composed of a combination of RC and RL is first defined. Then the theoretical complex impedance is derived from the chosen model parameters. These parameters are then broadened until it fits the data correctly, until the square of the relative distance between experimental and theoretical data points is minimized. We used the same frequency range for the model calculation than the one used for the experiments. We show below a comparative study of the equivalent electrical models of an undoped STTB layer with a 5% F4TCNQ-doped STTB layer (Fig. 3 and 4).



**Fig. 3** Measured (blue squares) and simulated (red crosses) Cole-Cole plots of undoped STTB at 5V with simple RC equivalent circuit.



**Fig. 4** Measured (blue squares) and simulated (red crosses) Cole-Cole plots of 5% doped STTB at 5V with double RC equivalent circuit.

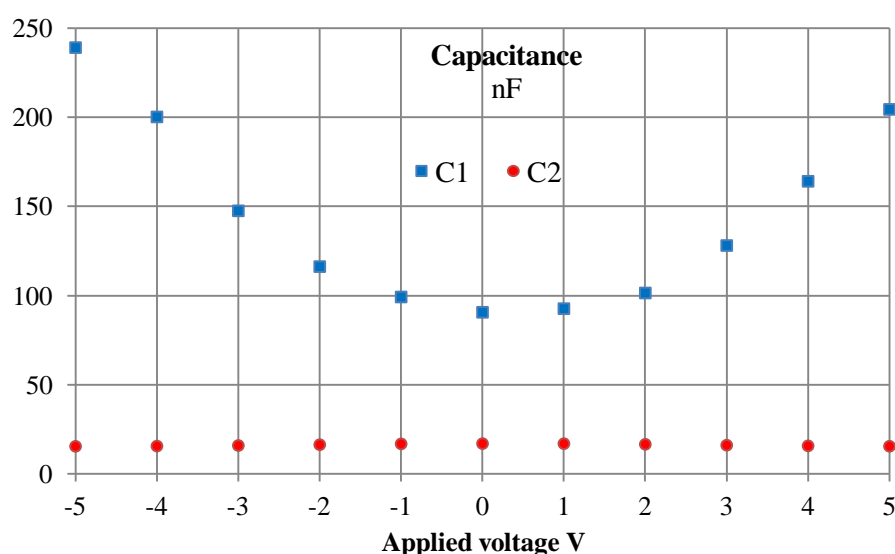
This study has also been done for different voltages ( $V_0$ ) in order to observe the bias-dependant model parameters. Table 1 shows extracted parameters for undoped STTB.

	4V	5V	6V	7V
<b>Rs (<math>\Omega</math>)</b>	6,7	6,2	5,8	5,6
<b>Rp (<math>\Omega</math>)</b>	687	244	129	80
<b>Cp (nF)</b>	14,3	14,2	14,1	14,0
<b>L (<math>\mu</math>H)</b>	0,2	0,2	0,2	0,2

**Table. 1** Extracted model parameters for undoped STTB at different applied bias.

Rs and L both relative to connection wires remain stable and consistent with other parallel experiments showing good experimental reproducibility. Cp is also constant with bias, approximately equal to 14nF, which is consistent with the geometrical capacitance expression for a 100nm thick organic layer. The only voltage-dependant parameter is thus Rp, the layer resistance, which decreases as expected with increasing bias.

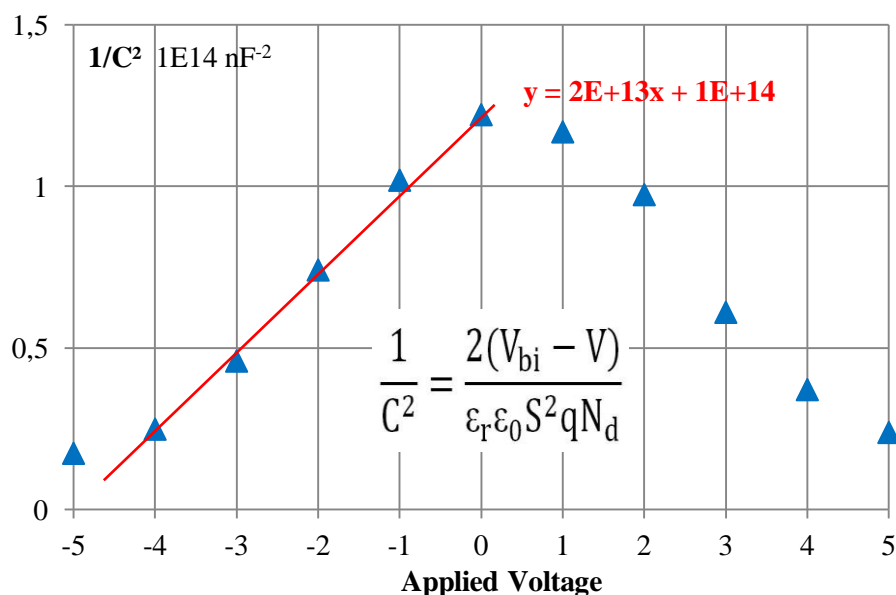
The same study has thus been performed for the 5% doped STTB but on a much wider applied bias range as the doped layer is much more conductive. The interesting point here is to observe the bias-dependant behaviour of both capacitances C1 and C2 (Fig. 5).



**Fig. 5** Capacitance vs. voltage of C1 (blue squares) and C2 (red circles) extracted from fitting 5% doped STTB with double RC model.

C2 remains constant equal to 14nF and thus seems to be relative to the organic layer bulk capacitance, comparable to the single capacitance of the undoped layer. On the other hand, C1 seems to increase with applied bias showing good indicator of depletion zones (DZ) appearing at both interfaces. Indeed, we know that electrically doping an organic layer leads to higher

injection by tunneling effect because of appearing DZ. Kim et al showed that a linear trend of  $1/C^2$  in reversed bias, assuming a Schottky junction model and a uniform-doping profile [3], was the proof of the DZ formation (see Fig. 6). Then using again the geometric capacitance formula, since  $C_1$  varies from 90 to 200nF between 0 and 5V, we found that the DZ is varying from 15 to 7nm.



**Fig. 6** ‘ $1/C_1^2$ ’ vs. applied voltage for 5% doped STTB.

#### 4. CONCLUSION

This comparative study of undoped vs. doped STTB shows that the addition of a simple RC module was enough to model and estimate the DZ appearing with electrical doping. Further studies are on going to observe the influence of aging and/or electrical stress on this DZ thickness.

#### REFERENCES

- [1] C.-C. Chen et al / Organic Electronics 11 (2010) 1901-1908
- [2] J. Boizot et al / MRS Proceedings, 1359, mrss11-1359-nn03-02doi:10.1557/opl.2011.879
- [3] Kim et al / J. Appl. Phys. 109, 083710 (2011)

## Integration of High Brightness and Low Operating Voltage Green OLED on CMOS backplane

Vipul Gohri<sup>1</sup>, Julien Boizot<sup>1</sup>, Henri Doyeux<sup>2</sup> and Gunther Haas<sup>1</sup>

<sup>1</sup> MICROOLED

7 Parvis Louis Neel, BP 50, 38040 Grenoble Cedex 9, France

<sup>2</sup> CEA-LETI, DOPT/LTCV

17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9, France

Email: vipul.gohri@microoled.net ; julien.boizot@microoled.net ; henri.doyeux@cea.fr ;  
gunther.haas@microoled.net

### Abstract:

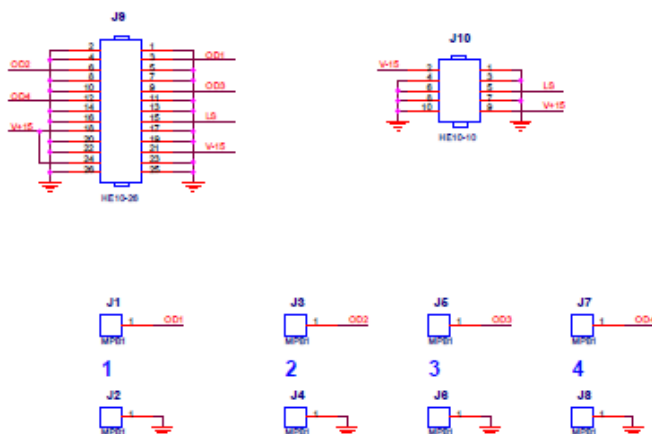
We report high brightness and low operating voltage efficient green organic light-emitting diodes (OLED) based on silicon CMOS backplane which can be used in applications such as microdisplays. The small molecule top-emitting OLED are based on a fluorescent green emitter accompanied by blocking, doped charge transport layers and an anode fabricated with standard CMOS processes of a 200 mm IC fab. The devices are designed to maximize the efficiency under low operative bias so as to fit the limited voltage budget of the IC. This was done by making optical simulations of the device structure, optimizing the organic layer thicknesses and charge injection in the n and p transport layers. The devices reach a current efficacy of 21.6 Cd/A at a luminance of 20,000 Cd/m<sup>2</sup>. The devices exhibit a voltage swing as low as 2.95 V for a contrast ratio of 1000. The optimized devices have a high lifetime of 6,000 and 8,800 hours at 5,000 Cd/m<sup>2</sup>. Further, ageing inside the emission layer is investigated.

**Keywords:** Organic light emitting diode, Top emitting OLED, Green OLED, OLED on CMOS, OLED microdisplay, high brightness OLED, OLED lifetime.

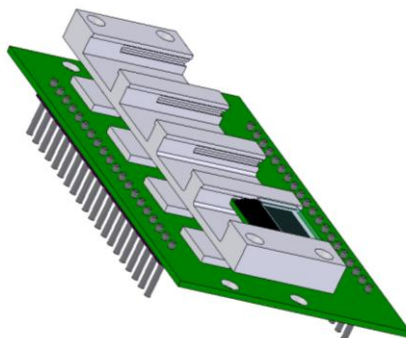
# Annexes

## Annexe 1 : Développement nouvelles boîtes pour test DDV.

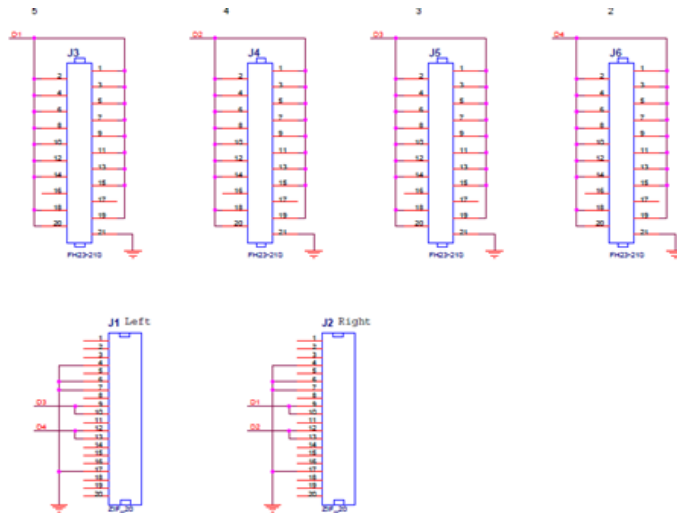
A l'origine développées pour un autre type de substrats, les boîtes de l'équipement de ddv ont été optimisées pour accepter l'insertion de MD mais également de TEMA. Dans les deux cas, une carte d'adressage a été développée. Le schéma électronique de cette carte est donné ci-dessous :



Dans le cas des petites boîtes, développées pour accueillir chacune 4 MD, nous avons également dû concevoir un support dont une vue d'artiste ainsi que le schéma électronique d'adressage sont représentés ci-dessous :

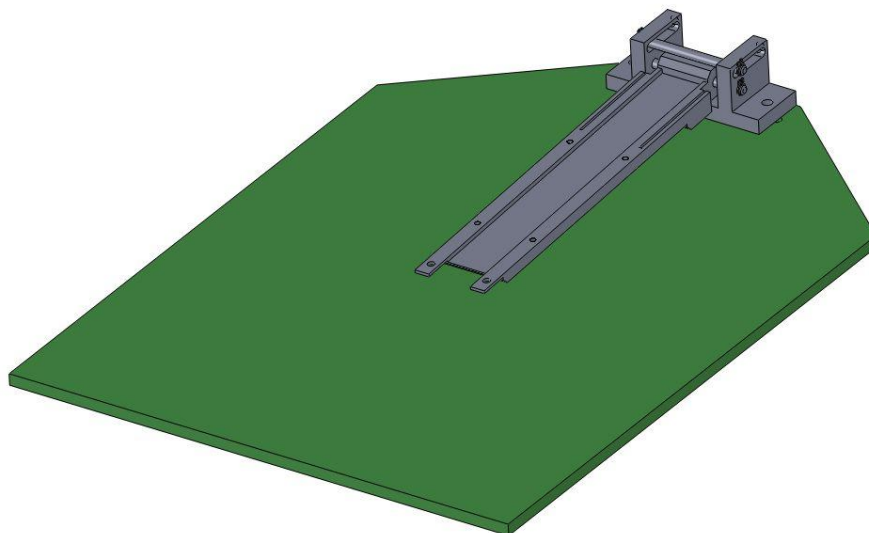






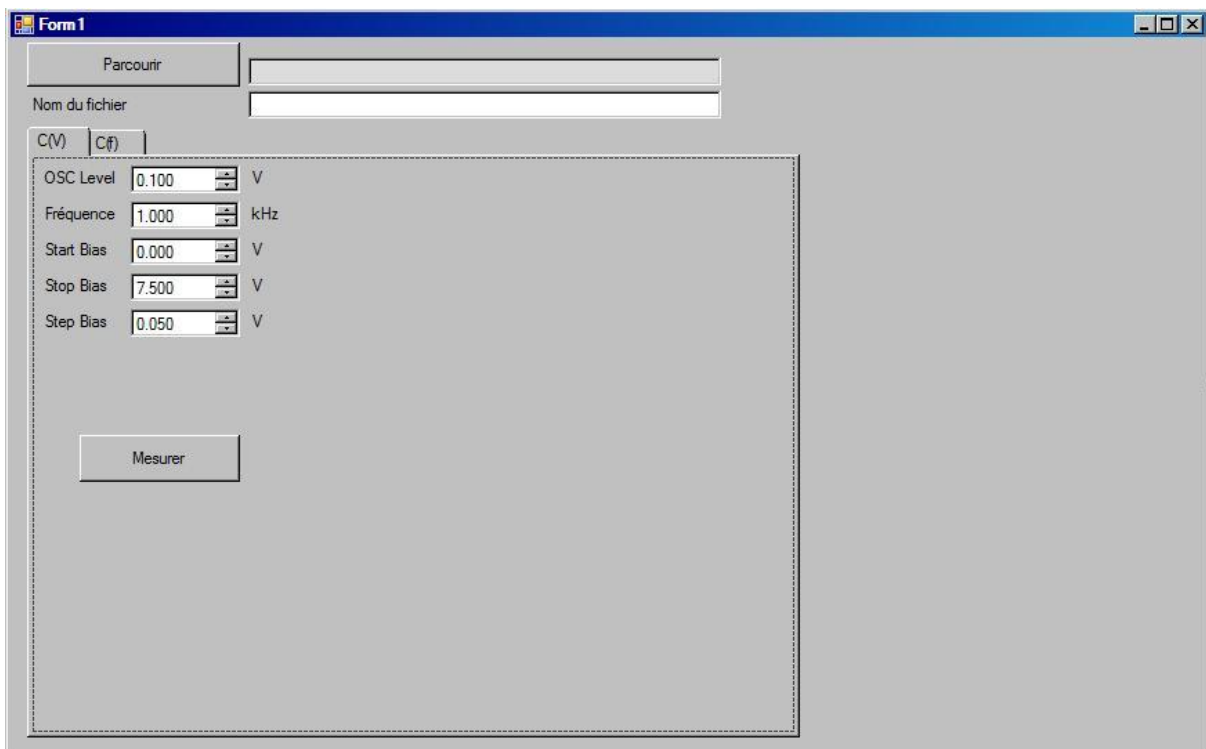
**Annexe 2 : Développement support pour prise de contact TEMA.**

Pour le développement des boîtes prévues pour recevoir des TEMA entiers (i.e. à l'échelle du wafer), nous avons dû développer un support permettant de relier la carte d'adressage précédemment décrite aux plots de contact des écrans, des plots qui ne dépassent pas le mm<sup>2</sup>. Il s'agit d'un support en forme de plateau comportant à son extrémité un levier faisant office de pince et au bout duquel sont fixées des pointes pour la prise de contact. Une photo de ce support (sans les pointes) est montrée ci-dessous :



### **Annexe 3 : Développement du logiciel pour l'acquisition automatique des données provenant du spectromètre d'impédance.**

Le programme développé sous Visual Studio permet l'acquisition automatique des données provenant du spectromètre d'impédance HP4192. D'abord, initié par F. Vachelard, ingénieur de test chez Microoled, il permettait d'enregistrer les variations de capacitance d'un échantillon lors d'un balayage en tension. Il fut alors optimisé, dans le cadre d'un stage de DUT effectué par S. Blanc, pour permettre un enregistrement des variations de capacitance en fonction de la tension mais également pour suivre en temps réel les variations de capacitance d'un dispositif OLED en vieillissement. Une capture d'écran de l'interface utilisateur de ce logiciel ainsi que le code développé sont donnés ci-dessous :



```
namespace HP4192
{
    partial class Form1
    {
        /// <summary>
        /// Variable nécessaire au concepteur.
        /// </summary>
        private System.ComponentModel.IContainer components = null;

        /// <summary>
        /// Nettoyage des ressources utilisées.
        /// </summary>
    }
}
```

```

    /// <param name="disposing">true si les ressources managées doivent être
supprimées ; sinon, false.</param>
protected override void Dispose(bool disposing)
{
    if (disposing && (components != null))
    {
        components.Dispose();
    }
    base.Dispose(disposing);
}

#region Code généré par le Concepteur Windows Form

/// <summary>
/// Méthode requise pour la prise en charge du concepteur - ne modifiez pas
/// le contenu de cette méthode avec l'éditeur de code.
/// </summary>
private void InitializeComponent()
{
    this.components = new System.ComponentModel.Container();
    this.tabControl1 = new System.Windows.Forms.TabControl();
    this.tabPage1 = new System.Windows.Forms.TabPage();
    this.button3 = new System.Windows.Forms.Button();
    this.numericUpDown4 = new System.Windows.Forms.NumericUpDown();
    this.label9 = new System.Windows.Forms.Label();
    this.label10 = new System.Windows.Forms.Label();
    this.numericUpDown5 = new System.Windows.Forms.NumericUpDown();
    this.label7 = new System.Windows.Forms.Label();
    this.label8 = new System.Windows.Forms.Label();
    this.label5 = new System.Windows.Forms.Label();
    this.label6 = new System.Windows.Forms.Label();
    this.numericUpDown3 = new System.Windows.Forms.NumericUpDown();
    this.label4 = new System.Windows.Forms.Label();
    this.label3 = new System.Windows.Forms.Label();
    this.label2 = new System.Windows.Forms.Label();
    this.numericUpDown2 = new System.Windows.Forms.NumericUpDown();
    this.label11 = new System.Windows.Forms.Label();
    this.numericUpDown1 = new System.Windows.Forms.NumericUpDown();
    this.tabPage3 = new System.Windows.Forms.TabPage();
    this.button2 = new System.Windows.Forms.Button();
    this.numericUpDown6 = new System.Windows.Forms.NumericUpDown();
    this.label23 = new System.Windows.Forms.Label();
    this.label14 = new System.Windows.Forms.Label();
    this.label15 = new System.Windows.Forms.Label();
    this.label16 = new System.Windows.Forms.Label();
    this.label17 = new System.Windows.Forms.Label();
    this.numericUpDown8 = new System.Windows.Forms.NumericUpDown();
    this.label18 = new System.Windows.Forms.Label();
    this.label19 = new System.Windows.Forms.Label();
    this.label20 = new System.Windows.Forms.Label();
    this.numericUpDown9 = new System.Windows.Forms.NumericUpDown();
    this.label22 = new System.Windows.Forms.Label();
    this.label21 = new System.Windows.Forms.Label();
    this.numericUpDown11 = new System.Windows.Forms.NumericUpDown();
    this.numericUpDown10 = new System.Windows.Forms.NumericUpDown();
    this.button1 = new System.Windows.Forms.Button();
    this.textBox1 = new System.Windows.Forms.TextBox();
    this.label11 = new System.Windows.Forms.Label();
    this.textBox2 = new System.Windows.Forms.TextBox();
    this.timer1 = new System.Windows.Forms.Timer(this.components);
    this.tabControl1.SuspendLayout();
    this.tabPage1.SuspendLayout();
}

```

```

((System.ComponentModel.ISupportInitialize)(this.numericUpDown4)).BeginInit();
((System.ComponentModel.ISupportInitialize)(this.numericUpDown5)).BeginInit();
((System.ComponentModel.ISupportInitialize)(this.numericUpDown3)).BeginInit();
((System.ComponentModel.ISupportInitialize)(this.numericUpDown2)).BeginInit();
((System.ComponentModel.ISupportInitialize)(this.numericUpDown1)).BeginInit();
    this.tabPage3.SuspendLayout();
((System.ComponentModel.ISupportInitialize)(this.numericUpDown6)).BeginInit();
((System.ComponentModel.ISupportInitialize)(this.numericUpDown8)).BeginInit();
((System.ComponentModel.ISupportInitialize)(this.numericUpDown9)).BeginInit();
((System.ComponentModel.ISupportInitialize)(this.numericUpDown11)).BeginInit();
((System.ComponentModel.ISupportInitialize)(this.numericUpDown10)).BeginInit();
    this.SuspendLayout();
    //
    // tabControl1
    //
    this.tabControl1.Controls.Add(this.tabPage1);
    this.tabControl1.Controls.Add(this.tabPage3);
    this.tabControl1.Font = new System.Drawing.Font("Microsoft Sans Serif",
8.25F, System.Drawing.FontStyle.Regular, System.Drawing.GraphicsUnit.Point,
((byte)(0)));
    this.tabControl1.Location = new System.Drawing.Point(12, 64);
    this.tabControl1.Name = "tabControl1";
    this.tabControl1.SelectedIndex = 0;
    this.tabControl1.Size = new System.Drawing.Size(559, 442);
    this.tabControl1.TabIndex = 0;
    //
    // tabPage1
    //
    this.tabPage1.Controls.Add(this.button3);
    this.tabPage1.Controls.Add(this.numericUpDown4);
    this.tabPage1.Controls.Add(this.label19);
    this.tabPage1.Controls.Add(this.label110);
    this.tabPage1.Controls.Add(this.numericUpDown5);
    this.tabPage1.Controls.Add(this.label17);
    this.tabPage1.Controls.Add(this.label18);
    this.tabPage1.Controls.Add(this.label15);
    this.tabPage1.Controls.Add(this.label16);
    this.tabPage1.Controls.Add(this.numericUpDown3);
    this.tabPage1.Controls.Add(this.label14);
    this.tabPage1.Controls.Add(this.label13);
    this.tabPage1.Controls.Add(this.label12);
    this.tabPage1.Controls.Add(this.numericUpDown2);
    this.tabPage1.Controls.Add(this.label11);
    this.tabPage1.Controls.Add(this.numericUpDown1);
    this.tabPage1.Location = new System.Drawing.Point(4, 22);
    this.tabPage1.Name = "tabPage1";
    this.tabPage1.Padding = new System.Windows.Forms.Padding(3);
    this.tabPage1.Size = new System.Drawing.Size(551, 416);
    this.tabPage1.TabIndex = 0;
    this.tabPage1.Text = "C(V)";
    this.tabPage1.UseVisualStyleBackColor = true;
    //

```

```

// button3
//
this.button3.Location = new System.Drawing.Point(34, 201);
this.button3.Name = "button3";
this.button3.Size = new System.Drawing.Size(116, 34);
this.button3.TabIndex = 0;
this.button3.Text = "Mesurer";
this.button3.Click += new System.EventHandler(this.button3_Click);
//
// numericUpDown4
//
this.numericUpDown4.DecimalPlaces = 3;
this.numericUpDown4.Increment = new decimal(new int[] {
1,
0,
0,
131072});
this.numericUpDown4.Location = new System.Drawing.Point(71, 84);
this.numericUpDown4.Maximum = new decimal(new int[] {
35,
0,
0,
0});
this.numericUpDown4.Minimum = new decimal(new int[] {
35,
0,
0,
-2147483648});
this.numericUpDown4.Name = "numericUpDown4";
this.numericUpDown4.Size = new System.Drawing.Size(79, 20);
this.numericUpDown4.TabIndex = 15;
this.numericUpDown4.Value = new decimal(new int[] {
75,
0,
0,
65536});
this.numericUpDown4.ValueChanged += new
System.EventHandler(this.numericUpDown4_ValueChanged);
//
// label9
//
this.label9.AutoSize = true;
this.label9.Location = new System.Drawing.Point(156, 112);
this.label9.Name = "label9";
this.label9.Size = new System.Drawing.Size(14, 13);
this.label9.TabIndex = 14;
this.label9.Text = "V";
//
// label10
//
this.label10.AutoSize = true;
this.label10.Location = new System.Drawing.Point(6, 112);
this.label10.Name = "label10";
this.label10.Size = new System.Drawing.Size(52, 13);
this.label10.TabIndex = 13;
this.label10.Text = "Step Bias";
//
// numericUpDown5
//
this.numericUpDown5.DecimalPlaces = 3;
this.numericUpDown5.Increment = new decimal(new int[] {
1,

```

```

0,
0,
131072});
this.numericUpDown5.Location = new System.Drawing.Point(71, 110);
this.numericUpDown5.Maximum = new decimal(new int[] {
35,
0,
0,
0});
this.numericUpDown5.Minimum = new decimal(new int[] {
1,
0,
0,
0,
131072});
this.numericUpDown5.Name = "numericUpDown5";
this.numericUpDown5.Size = new System.Drawing.Size(79, 20);
this.numericUpDown5.TabIndex = 12;
this.numericUpDown5.Value = new decimal(new int[] {
5,
0,
0,
0,
131072});
this.numericUpDown5.ValueChanged += new
System.EventHandler(this.numericUpDown5_ValueChanged);
//
// label7
//
this.label7.AutoSize = true;
this.label7.Location = new System.Drawing.Point(156, 86);
this.label7.Name = "label7";
this.label7.Size = new System.Drawing.Size(14, 13);
this.label7.TabIndex = 11;
this.label7.Text = "V";
//
// label8
//
this.label8.AutoSize = true;
this.label8.Location = new System.Drawing.Point(6, 86);
this.label8.Name = "label8";
this.label8.Size = new System.Drawing.Size(52, 13);
this.label8.TabIndex = 10;
this.label8.Text = "Stop Bias";
//
// label5
//
this.label5.AutoSize = true;
this.label5.Location = new System.Drawing.Point(156, 60);
this.label5.Name = "label5";
this.label5.Size = new System.Drawing.Size(14, 13);
this.label5.TabIndex = 8;
this.label5.Text = "V";
//
// label6
//
this.label6.AutoSize = true;
this.label6.Location = new System.Drawing.Point(6, 60);
this.label6.Name = "label6";
this.label6.Size = new System.Drawing.Size(52, 13);
this.label6.TabIndex = 7;
this.label6.Text = "Start Bias";
//
// numericUpDown3

```

```

//
this.numericUpDown3.DecimalPlaces = 3;
this.numericUpDown3.Increment = new decimal(new int[] {
1,
0,
0,
131072});
this.numericUpDown3.Location = new System.Drawing.Point(71, 58);
this.numericUpDown3.Maximum = new decimal(new int[] {
35,
0,
0,
0});
this.numericUpDown3.Minimum = new decimal(new int[] {
35,
0,
0,
-2147483648});
this.numericUpDown3.Name = "numericUpDown3";
this.numericUpDown3.Size = new System.Drawing.Size(79, 20);
this.numericUpDown3.TabIndex = 6;
this.numericUpDown3.ValueChanged += new
System.EventHandler(this.numericUpDown3_ValueChanged);
//
// label4
//
this.label4.AutoSize = true;
this.label4.Location = new System.Drawing.Point(156, 8);
this.label4.Name = "label4";
this.label4.Size = new System.Drawing.Size(14, 13);
this.label4.TabIndex = 5;
this.label4.Text = "V";
//
// label3
//
this.label3.AutoSize = true;
this.label3.Location = new System.Drawing.Point(156, 34);
this.label3.Name = "label3";
this.label3.Size = new System.Drawing.Size(26, 13);
this.label3.TabIndex = 4;
this.label3.Text = "kHz";
//
// label2
//
this.label2.AutoSize = true;
this.label2.Location = new System.Drawing.Point(6, 34);
this.label2.Name = "label2";
this.label2.Size = new System.Drawing.Size(58, 13);
this.label2.TabIndex = 3;
this.label2.Text = "Fréquence";
//
// numericUpDown2
//
this.numericUpDown2.DecimalPlaces = 3;
this.numericUpDown2.Increment = new decimal(new int[] {
1,
0,
0,
196608});
this.numericUpDown2.Location = new System.Drawing.Point(71, 32);
this.numericUpDown2.Maximum = new decimal(new int[] {
13000,

```

```

0,
0,
0});
this.numericUpDown2.Minimum = new decimal(new int[] {
5,
0,
0,
196608});
this.numericUpDown2.Name = "numericUpDown2";
this.numericUpDown2.Size = new System.Drawing.Size(79, 20);
this.numericUpDown2.TabIndex = 2;
this.numericUpDown2.Value = new decimal(new int[] {
1,
0,
0,
0});
this.numericUpDown2.ValueChanged += new
System.EventHandler(this.numericUpDown2_ValueChanged);
//
// label1
//
this.label1.AutoSize = true;
this.label1.Location = new System.Drawing.Point(6, 8);
this.label1.Name = "label1";
this.label1.Size = new System.Drawing.Size(58, 13);
this.label1.TabIndex = 1;
this.label1.Text = "OSC Level";
//
// numericUpDown1
//
this.numericUpDown1.DecimalPlaces = 3;
this.numericUpDown1.Increment = new decimal(new int[] {
5,
0,
0,
196608});
this.numericUpDown1.Location = new System.Drawing.Point(71, 6);
this.numericUpDown1.Maximum = new decimal(new int[] {
11,
0,
0,
65536});
this.numericUpDown1.Minimum = new decimal(new int[] {
5,
0,
0,
196608});
this.numericUpDown1.Name = "numericUpDown1";
this.numericUpDown1.Size = new System.Drawing.Size(79, 20);
this.numericUpDown1.TabIndex = 0;
this.numericUpDown1.Value = new decimal(new int[] {
1,
0,
0,
65536});
this.numericUpDown1.ValueChanged += new
System.EventHandler(this.numericUpDown1_ValueChanged);
//
// tabPage3
//
this.tabPage3.Controls.Add(this.button2);
this.tabPage3.Controls.Add(this.numericUpDown6);

```



```

this.tabPage3.Controls.Add(this.label123);
this.tabPage3.Controls.Add(this.label114);
this.tabPage3.Controls.Add(this.label115);
this.tabPage3.Controls.Add(this.label116);
this.tabPage3.Controls.Add(this.label117);
this.tabPage3.Controls.Add(this.numericUpDown8);
this.tabPage3.Controls.Add(this.label118);
this.tabPage3.Controls.Add(this.label119);
this.tabPage3.Controls.Add(this.label120);
this.tabPage3.Controls.Add(this.numericUpDown9);
this.tabPage3.Controls.Add(this.label122);
this.tabPage3.Controls.Add(this.label121);
this.tabPage3.Controls.Add(this.numericUpDown11);
this.tabPage3.Controls.Add(this.numericUpDown10);
this.tabPage3.Location = new System.Drawing.Point(4, 22);
this.tabPage3.Name = "tabPage3";
this.tabPage3.Padding = new System.Windows.Forms.Padding(3);
this.tabPage3.Size = new System.Drawing.Size(551, 416);
this.tabPage3.TabIndex = 1;
this.tabPage3.Text = "C(f)";
this.tabPage3.UseVisualStyleBackColor = true;
//
// button2
//
this.button2.Location = new System.Drawing.Point(34, 201);
this.button2.Name = "button2";
this.button2.Size = new System.Drawing.Size(116, 34);
this.button2.TabIndex = 17;
this.button2.Text = "Mesurer";
this.button2.Click += new System.EventHandler(this.button2_Click);
//
// numericUpDown6
//
this.numericUpDown6.DecimalPlaces = 3;
this.numericUpDown6.Increment = new decimal(new int[] {
1,
0,
0,
196608});
this.numericUpDown6.Location = new System.Drawing.Point(71, 84);
this.numericUpDown6.Maximum = new decimal(new int[] {
13000,
0,
0,
0});
this.numericUpDown6.Minimum = new decimal(new int[] {
5,
0,
0,
196608});
this.numericUpDown6.Name = "numericUpDown6";
this.numericUpDown6.Size = new System.Drawing.Size(79, 20);
this.numericUpDown6.TabIndex = 31;
this.numericUpDown6.Value = new decimal(new int[] {
10000,
0,
0,
0});
this.numericUpDown6.ValueChanged += new
System.EventHandler(this.numericUpDown6_ValueChanged);
//
// label123

```

```

//
this.label23.AutoSize = true;
this.label23.Location = new System.Drawing.Point(156, 110);
this.label23.Name = "label23";
this.label23.Size = new System.Drawing.Size(90, 13);
this.label23.TabIndex = 30;
this.label23.Text = "Nombre de points";
//
// label14
//
this.label14.AutoSize = true;
this.label14.Location = new System.Drawing.Point(156, 86);
this.label14.Name = "label14";
this.label14.Size = new System.Drawing.Size(26, 13);
this.label14.TabIndex = 27;
this.label14.Text = "kHz";
//
// label15
//
this.label15.AutoSize = true;
this.label15.Location = new System.Drawing.Point(6, 86);
this.label15.Name = "label15";
this.label15.Size = new System.Drawing.Size(53, 13);
this.label15.TabIndex = 26;
this.label15.Text = "Stop Freq";
//
// label16
//
this.label16.AutoSize = true;
this.label16.Location = new System.Drawing.Point(156, 60);
this.label16.Name = "label16";
this.label16.Size = new System.Drawing.Size(26, 13);
this.label16.TabIndex = 25;
this.label16.Text = "kHz";
//
// label17
//
this.label17.AutoSize = true;
this.label17.Location = new System.Drawing.Point(6, 60);
this.label17.Name = "label17";
this.label17.Size = new System.Drawing.Size(53, 13);
this.label17.TabIndex = 24;
this.label17.Text = "Start Freq";
//
// numericUpDown8
//
this.numericUpDown8.DecimalPlaces = 3;
this.numericUpDown8.Increment = new decimal(new int[] {
1,
0,
0,
196608});
this.numericUpDown8.Location = new System.Drawing.Point(71, 58);
this.numericUpDown8.Maximum = new decimal(new int[] {
13000,
0,
0,
0});
this.numericUpDown8.Minimum = new decimal(new int[] {
5,
0,
0,
0,
});

```

```

196608});
this.numericUpDown8.Name = "numericUpDown8";
this.numericUpDown8.Size = new System.Drawing.Size(79, 20);
this.numericUpDown8.TabIndex = 23;
this.numericUpDown8.Value = new decimal(new int[] {
1,
0,
0,
131072});
this.numericUpDown8.ValueChanged += new
System.EventHandler(this.numericUpDown8_ValueChanged);
//
// label18
//
this.label18.AutoSize = true;
this.label18.Location = new System.Drawing.Point(156, 8);
this.label18.Name = "label18";
this.label18.Size = new System.Drawing.Size(14, 13);
this.label18.TabIndex = 22;
this.label18.Text = "V";
//
// label19
//
this.label19.AutoSize = true;
this.label19.Location = new System.Drawing.Point(156, 34);
this.label19.Name = "label19";
this.label19.Size = new System.Drawing.Size(14, 13);
this.label19.TabIndex = 21;
this.label19.Text = "V";
//
// label20
//
this.label20.AccessibleRole = System.Windows.Forms.AccessibleRole.None;
this.label20.AutoSize = true;
this.label20.Location = new System.Drawing.Point(6, 34);
this.label20.Name = "label20";
this.label20.Size = new System.Drawing.Size(27, 13);
this.label20.TabIndex = 20;
this.label20.Text = "Bias";
//
// numericUpDown9
//
this.numericUpDown9.DecimalPlaces = 3;
this.numericUpDown9.Increment = new decimal(new int[] {
1,
0,
0,
131072});
this.numericUpDown9.Location = new System.Drawing.Point(71, 32);
this.numericUpDown9.Maximum = new decimal(new int[] {
15,
0,
0,
0});
this.numericUpDown9.Name = "numericUpDown9";
this.numericUpDown9.Size = new System.Drawing.Size(79, 20);
this.numericUpDown9.TabIndex = 19;
this.numericUpDown9.ValueChanged += new
System.EventHandler(this.numericUpDown9_ValueChanged);
//
// label22
//

```

```

this.label22.AutoSize = true;
this.label22.Location = new System.Drawing.Point(6, 117);
this.label22.Name = "label22";
this.label22.Size = new System.Drawing.Size(15, 13);
this.label22.TabIndex = 18;
this.label22.Text = "N";
//
// label21
//
this.label21.AutoSize = true;
this.label21.Location = new System.Drawing.Point(6, 8);
this.label21.Name = "label21";
this.label21.Size = new System.Drawing.Size(58, 13);
this.label21.TabIndex = 18;
this.label21.Text = "OSC Level";
//
// numericUpDown11
//
this.numericUpDown11.DecimalPlaces = 3;
this.numericUpDown11.Location = new System.Drawing.Point(71, 110);
this.numericUpDown11.Maximum = new decimal(new int[] {
10000,
0,
0,
0});
this.numericUpDown11.Minimum = new decimal(new int[] {
2,
0,
0,
0});
this.numericUpDown11.Name = "numericUpDown11";
this.numericUpDown11.Size = new System.Drawing.Size(79, 20);
this.numericUpDown11.TabIndex = 16;
this.numericUpDown11.Value = new decimal(new int[] {
2,
0,
0,
0});
this.numericUpDown11.ValueChanged += new
System.EventHandler(this.numericUpDown11_ValueChanged);
//
// numericUpDown10
//
this.numericUpDown10.DecimalPlaces = 3;
this.numericUpDown10.Increment = new decimal(new int[] {
5,
0,
0,
196608});
this.numericUpDown10.Location = new System.Drawing.Point(71, 6);
this.numericUpDown10.Maximum = new decimal(new int[] {
11,
0,
0,
65536});
this.numericUpDown10.Minimum = new decimal(new int[] {
5,
0,
0,
196608});
this.numericUpDown10.Name = "numericUpDown10";
this.numericUpDown10.Size = new System.Drawing.Size(79, 20);

```

```

this.numericUpDown10.TabIndex = 16;
this.numericUpDown10.Value = new decimal(new int[] {
5,
0,
0,
196608});
this.numericUpDown10.ValueChanged += new
System.EventHandler(this.numericUpDown10_ValueChanged);
//
// bouton1
//
this.bouton1.Location = new System.Drawing.Point(12, 3);
this.bouton1.Name = "bouton1";
this.bouton1.Size = new System.Drawing.Size(154, 32);
this.bouton1.TabIndex = 1;
this.bouton1.Text = "Parcourir";
this.bouton1.UseVisualStyleBackColor = true;
this.bouton1.Click += new System.EventHandler(this.bouton1_Click);
//
// textBox1
//
this.textBox1.BackColor = System.Drawing.Color.Gainsboro;
this.textBox1.Location = new System.Drawing.Point(172, 14);
this.textBox1.Name = "textBox1";
this.textBox1.Size = new System.Drawing.Size(342, 20);
this.textBox1.TabIndex = 2;
//
// label11
//
this.label11.AutoSize = true;
this.label11.Location = new System.Drawing.Point(13, 41);
this.label11.Name = "label11";
this.label11.Size = new System.Drawing.Size(75, 13);
this.label11.TabIndex = 3;
this.label11.Text = "Nom du fichier";
this.label11.Click += new System.EventHandler(this.label11_Click);
//
// textBox2
//
this.textBox2.Location = new System.Drawing.Point(172, 38);
this.textBox2.Name = "textBox2";
this.textBox2.Size = new System.Drawing.Size(342, 20);
this.textBox2.TabIndex = 4;
//
// Form1
//
this.AutoScaleDimensions = new System.Drawing.SizeF(6F, 13F);
this.AutoScaleMode = System.Windows.Forms.AutoScaleMode.Font;
this.ClientSize = new System.Drawing.Size(865, 518);
this.Controls.Add(this.textBox2);
this.Controls.Add(this.label11);
this.Controls.Add(this.textBox1);
this.Controls.Add(this.bouton1);
this.Controls.Add(this.tabControl1);
this.Name = "Form1";
this.Text = "Form1";
this.tabControl1.ResumeLayout(false);
this.tabPage1.ResumeLayout(false);
this.tabPage1.PerformLayout();

((System.ComponentModel.ISupportInitialize)(this.numericUpDown4)).EndInit();

```

```

((System.ComponentModel.ISupportInitialize)(this.numericUpDown5)).EndInit();
((System.ComponentModel.ISupportInitialize)(this.numericUpDown3)).EndInit();
((System.ComponentModel.ISupportInitialize)(this.numericUpDown2)).EndInit();
((System.ComponentModel.ISupportInitialize)(this.numericUpDown1)).EndInit();
    this.tabPage3.ResumeLayout(false);
    this.tabPage3.PerformLayout();

((System.ComponentModel.ISupportInitialize)(this.numericUpDown6)).EndInit();
((System.ComponentModel.ISupportInitialize)(this.numericUpDown8)).EndInit();
((System.ComponentModel.ISupportInitialize)(this.numericUpDown9)).EndInit();
((System.ComponentModel.ISupportInitialize)(this.numericUpDown11)).EndInit();
((System.ComponentModel.ISupportInitialize)(this.numericUpDown10)).EndInit();
    this.ResumeLayout(false);
    this.PerformLayout();

}

#endregion

private System.Windows.Forms.TabControl tabControl1;
private System.Windows.Forms.TabPage tabPage1;
private System.Windows.Forms.NumericUpDown numericUpDown1;
private System.Windows.Forms.Label label1;
private System.Windows.Forms.Label label4;
private System.Windows.Forms.Label label3;
private System.Windows.Forms.Label label2;
private System.Windows.Forms.NumericUpDown numericUpDown2;
private System.Windows.Forms.NumericUpDown numericUpDown4;
private System.Windows.Forms.Label label9;
private System.Windows.Forms.Label label10;
private System.Windows.Forms.NumericUpDown numericUpDown5;
private System.Windows.Forms.Label label7;
private System.Windows.Forms.Label label8;
private System.Windows.Forms.Label label5;
private System.Windows.Forms.Label label6;
private System.Windows.Forms.NumericUpDown numericUpDown3;
private System.Windows.Forms.Button button1;
private System.Windows.Forms.TextBox textBox1;
private System.Windows.Forms.Label label11;
private System.Windows.Forms.TextBox textBox2;
private System.Windows.Forms.Button button3;
private System.Windows.Forms.TabPage tabPage3;
private System.Windows.Forms.Button button2;
private System.Windows.Forms.NumericUpDown numericUpDown6;
private System.Windows.Forms.Label label14;
private System.Windows.Forms.Label label15;
private System.Windows.Forms.Label label16;
private System.Windows.Forms.Label label17;
private System.Windows.Forms.NumericUpDown numericUpDown8;
private System.Windows.Forms.Label label18;
private System.Windows.Forms.Label label19;
private System.Windows.Forms.Label label20;
private System.Windows.Forms.NumericUpDown numericUpDown9;
private System.Windows.Forms.Label label21;

```

```
private System.Windows.Forms.NumericUpDown numericUpDown10;  
private System.Windows.Forms.Label label22;  
private System.Windows.Forms.NumericUpDown numericUpDown11;  
private System.Windows.Forms.Label label23;  
private System.Windows.Forms.Timer timer1;  
}  
}
```