



HAL
open science

Intégration de couches hybrides de base sol-gel dans les architectures de passivation de dispositifs OLED

Marion Provost

► **To cite this version:**

Marion Provost. Intégration de couches hybrides de base sol-gel dans les architectures de passivation de dispositifs OLED. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes, 2019. Français. NNT : 2019GREAT056 . tel-02524505

HAL Id: tel-02524505

<https://theses.hal.science/tel-02524505>

Submitted on 30 Mar 2020

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Nano Électronique et Nano Technologies (NENT)**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Marion PROVOST

Thèse dirigée par **Tony MAINDRON**

Préparée au sein des **Laboratoires LVE et LCEM du CEA-LETI**,
et du département R&D de l'entreprise **POLYRISE**,
dans l'**École Doctorale Électronique, Électrotechnique,**
Automatique, Traitement du Signal (EEATS)

Intégration de couches hybrides de base Sol-Gel dans l'architecture de passivation de dispositifs OLED

Thèse soutenue publiquement le **1^{er} Octobre 2019**,
devant le jury composé de :

Dr. Daniel BELLET

Président du Jury - Professeur des universités, LMGP Phelma, Université Grenoble Alpes, Grenoble.

Dr. Geneviève CHADEYRON

Rapporteur - Professeur des universités, SIGMA-Clermont, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand.

Dr. Fayna MAMMERI

Rapporteur - Maître de conférences, UFR de Chimie, Université Paris Diderot

Dr. Damien LENOBLE

Examinateur - Director Materials Research and Technology, Institute of Science and Technology (LIST), Luxembourg.

Dr. Tony MAINDRON

Directeur de thèse - Chargé de recherche, CEA-LETI, Grenoble.

Dr. Karim BOUZID

Invité - Chargé de recherche, Institut Lafayette.

Dr. Vincent GAUD

Invité - CEO de l'entreprise POLYRISE, partenaire industriel.



REMERCIEMENTS

Cette thèse est pour moi le résultat d'un enthousiasmant travail de trois ans ainsi qu'une étape, je l'espère, dans ma formation continue de jeune ingénieur-chercheuse.

Ce projet, Cocoon, a été réalisé dans le cadre d'un partenariat industriel et scientifique entre l'entreprise **Polyrise**, experte en la conception de vernis sol-gel hybrides et de revêtement innovants, l'entreprise **Microoled**, spécialiste européenne des écrans OLED miniaturisés, et l'institut **CEA-LETI**, plateforme technologique reconnue et formidable environnement de recherche. Le projet s'est également déroulé avec la participation régulière de la **DGA** en la personne de madame Rose-Marie Sauvage, que je remercie pour l'intérêt porté à ces travaux et pour les échanges constructifs.

La soutenance de thèse s'est effectuée le 1^{er} octobre 2019 ; je remercie vivement Daniel Bellet d'avoir assuré la présidence du Jury, Geneviève Chadeyron et Fayna Mammeri d'avoir accepté de rapporter ma thèse, Damien Lenoble et Karim Bouzid d'avoir examiné mon travail, et Vincent Gaud d'avoir représenté Polyrise. Merci à vous tous d'avoir accepté de juger, corriger et questionner de manière intéressée et pertinente le manuscrit et la présentation. Le sujet abordé était large, parfois en dehors de vos spécialités respectives, c'est très formateur d'avoir réussi à soulever votre intérêt.

J'ai eu la chance d'être accompagnée par de nombreuses personnes au long de ce parcours, mais avant toute chose je tiens à remercier Tony Maindron, en sa qualité de directeur de thèse et encadrant CEA. J'ai beaucoup apprécié ton soutien et le fait que tu aies créé un cadre structuré, mais qui m'a surtout donné beaucoup de liberté pour proposer et explorer mes idées pour peu qu'elles soient pertinentes. C'était également très gratifiant pour moi de contribuer à d'autres projets annexes. *Terrific.*

Chronologiquement, j'ai commencé ma thèse par un an au sein de l'équipe R&D de Polyrise à Bordeaux, sous la responsabilité de Vincent Gaud puis de Katarzyna Raulin que je remercie vivement pour leur encadrement et pour la qualité des échanges à distance au cours des années suivantes. Laurent, Oliver, Matthieu merci de m'avoir accueillie dans votre quotidien, j'ai vraiment beaucoup évolué à votre contact. J'espère que les travaux proposés feront leur chemin en tant que briques technologiques servant aux nouvelles formulations.

Pendant mes deux ans au CEA-LETI de Grenoble, je remercie Stéphanie Le Calvez et Stéphanie Gaugiran de m'avoir accueilli au sein de leurs laboratoires. Un grand merci collectif aux deux labos et aux personnes de la plateforme qui créent cet environnement si chaleureux et épanouissant. Yann, Sylvia, Marianne, Pierre, Anis, Fred, Stephane... je ne peux pas vous citer tous, mais vous avez toute ma gratitude. Aurélien, tu es d'une patience infinie avec les thésards, merci pour l'accompagnement et le trafic de livres ! Benoît, Étienne, merci pour votre bienveillance, pour les cafés et les discussions scientifiques, vous avez toujours su m'accorder quelques instants et de précieux conseils.

Merci à Gunther Haas d'avoir permis à ce projet de se développer en partenariat avec Microoled, ainsi qu'à Benoit Dugrenil et Florian Perard pour les conseils techniques et l'approvisionnement en matériel. Un remerciement particulier pour Vincent Mandrillon (CEA-LETI) et pour Stéphane Cros (CEA-LITEN, INES) pour m'avoir encadrée et formée pour toutes mes expérimentations, portant respectivement sur la mécanique des matériaux et les propriétés barrières au gaz des architectures développées dans ce projet. L'accès et l'autonomie sur vos équipements ont été extrêmement enrichissants pour mon travail.

La fine équipe des anciens stagiaires, CDDs, doctorants ou maintenant docteurs de Grenoble, Nico, Clément, Nico, François, Baptiste, Manu, Kim, Basile, Eirini, Cindy... je n'ai aucun doute sur le fait que vous continuerez tous avec cette énergie caractéristique dans un domaine ou dans un autre. En ponctuant tout ça par une consommation excessive de café et de thé, des ralleries juste pour le principe, des plans de manips à flux tendu, des afterworks et les plantes à faire survivre, j'ai passé avec vous des moments marrants, et certainement parfois assez improbables. Et le meilleur, c'est que ce n'est pas vraiment fini. C'est chouette, merci beaucoup.

Une dernière pensée particulièrement affectueuse pour les amis de Grenoble et d'ailleurs, pour le soutien et les moments off. Camille, si tu me lis, merci encore. À ma famille non scientifique, pour les la relecture minutieuse des points-virgules entre deux tranches de brioche et surtout l'encouragement en continu. Ce fut une de thèse préparée en beaucoup de lieux différents sur la fin, mais toujours chaleureux.

Merci à tous !

Marion



TABLE DES MATIERES	1
LISTE DES ABREVIATIONS.....	5
INTRODUCTION GENERALE.....	7
CHAPITRE I INTEGRATION DE COUCHES NANOCOMPOSITES DANS LE PACKAGING DES MICRO-ECRANS OLEDS.....	11
I.1 Introduction	12
I.2 les dispositifs OLEDs	13
<i>I.2.1 Définition</i>	<i>13</i>
<i>I.2.2 Les semi-conducteurs organiques</i>	<i>14</i>
<i>I.2.3 Architecture des dispositifs OLEDs.....</i>	<i>18</i>
<i>I.2.4 Particularité des microécrans</i>	<i>24</i>
I.3 Stabilité et dégradation	28
<i>I.3.1 Vieillessement intrinsèque.....</i>	<i>28</i>
<i>I.3.2 Dégradations extrinsèques.....</i>	<i>31</i>
I.4 Packaging de protection.....	37
<i>I.4.1 Matériaux d'encapsulation barrière.....</i>	<i>37</i>
<i>I.4.2 Architecture de passivation et protection mécanique.....</i>	<i>43</i>
<i>I.4.3 Bilan : la versatilité des matériaux composites</i>	<i>48</i>
I.5 Contexte scientifique et industriel.....	49
<i>I.5.1 Choix et spécificités des dispositifs OLEDs.....</i>	<i>49</i>
<i>I.5.2 Élaboration du cahier des charges</i>	<i>53</i>
I.6 Conclusion.....	54
References Bibliographiques.....	55
CHAPITRE II SYNTHESE DES NANOCOMPOSITES	61
III.1 Introduction	62
III.2 Considérations générales	63
<i>III.2.1 Classification des hybrides organiques-inorganiques.....</i>	<i>63</i>
<i>III.2.2 La chimie du sol-gel</i>	<i>63</i>
<i>III.2.3 Choix de formulations des nanocomposites de base sol-gel</i>	<i>70</i>

III.3	CP1 : Nanocomposites basés sur une silice polymérique - voie acide	77
III.3.1	<i>Changement de catalyse</i>	78
III.3.2	<i>Balance organique inorganique du composite</i>	84
III.3.3	<i>Optimisation de l'agent de couplage</i>	88
III.3.4	<i>Conclusion : Composite N° 1</i>	95
III.4	CP2 : Nanocomposites basés sur une dispersion de nanoparticules - voie basique	96
III.4.1	<i>La synthèse Stöber</i>	97
III.4.2	<i>Fonctionnalisation des particules</i>	107
III.4.3	<i>Balance organique inorganique du composite</i>	110
III.4.4	<i>Conclusion : Composite N° 2</i>	117
III.5	Conclusion	118
	Références Bibliographiques	119
CHAPITRE III	CARACTERISATION MECANIQUE AVANCEE	123
VI.1	Introduction	124
VI.2	Considérations générales	125
VI.2.1	<i>Comportement mécanique spécifique aux matériaux composites</i>	125
VI.2.2	<i>Outil expérimental : la nanoindentation ou l'indentation instrumentée</i>	127
VI.3	Stabilité environnementale des dépôts composites	136
VI.3.1	<i>Stabilité du revêtement en stockage en conditions ambiantes</i>	136
VI.3.2	<i>Stabilité du revêtement en conditions climatiques</i>	140
VI.3.3	<i>Conclusion</i>	143
VI.4	Utilisation des composites pour la protection mécanique des substrats	144
VI.4.1	<i>Comportement des revêtements face à la déformation</i>	144
VI.4.2	<i>Paramètres matériaux des nanocomposites</i>	149
VI.4.3	<i>Optimisation du procédé de dépôt</i>	154
VI.4.4	<i>Conclusion : propriétés mécaniques des nanocomposites étudiés</i>	158
VI.5	Conclusion	160
	Références bibliographiques	161
CHAPITRE IV	INTEGRATION DE COUCHES NANOCOMPOSITES DANS LE PACKAGING OLEDs	163
IV.1	Introduction	164
IV.2	Compatibilité des formulations avec les dispositifs OLED top-émission	165
IV.2.1	<i>Reprise de contact</i>	165
IV.2.2	<i>Caractérisations électrooptiques</i>	168
IV.2.3	<i>Conclusion : intégration d'un nouveau matériau dans le packaging OLED</i>	177

IV.3	Étude de l'architecture de passivation.....	179
IV.3.1	<i>Outils expérimentaux.....</i>	179
IV.3.2	<i>Caractérisation par perméation au flux gazeux : hélium</i>	186
IV.3.3	<i>Caractérisation par perméation au flux gazeux : vapeur d'eau</i>	193
IV.3.4	<i>Caractérisation in-situ sur OLEDs des architectures d'encapsulation</i>	195
IV.3.5	<i>Conclusion : Influence des composites sur l'architecture de passivation</i>	200
IV.4	Conclusion.....	201
	Références bibliographiques	202
	CONCLUSION GENERALE.....	205
	<i>Perspective, vers l'application sur système conformable ?.....</i>	206
	ANNEXES TECHNOLOGIQUES.....	209
A.1	<i>RMN du silicium (²⁹Si RMN)</i>	210
A.2	<i>Spectroscopie Infra-rouge à Transformée de Fourier (FTIR)</i>	211
A.3	<i>Taille hydrodynamique des nanoparticules (DLS, Dynamic Light Scattering)</i>	213
A.4	<i>Qualité optique des revêtements</i>	215
A.5	<i>Qualité mécanique des revêtements.....</i>	215
	Références Bibliographiques	216
	TABLE DES ILLUSTRATIONS.....	217
	RESUME/ABRACT	223

LISTE DES ABREVIATIONS

AcOH	<i>Acide acétique</i>
AFM	<i>Microscopie de Force Atomique</i>
ALD	<i>Atomic Layer Deposition (méthode de dépôt CVD)</i>
AZO	<i>Aluminium-doped Zinc Oxide</i>
CMOS	<i>Complementary Metal Oxide Semiconductor</i>
COCOON	<i>Circuits Organiques Couverts par des couches Organosiliciées Neutres</i>
COMETS	<i>COMposite Multilayer Encapsulation for Top-emitting Systems</i>
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
Dc	<i>Degré de conversion (²⁹Si-RMN)</i>
DLS	<i>Dynamic Light Scattering</i>
EQE	<i>Equivalent Quantum Efficiency</i>
FIB	<i>Focused Ion Beam</i>
FTIR	<i>Fourier Transform InfraRed spectroscopy</i>
HCl	<i>Acide chlorhydrique</i>
HeTR	<i>Helium Transmission Rate</i>
HTL	<i>Hole Transporting Layer</i>
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i>
IVL	<i>Trouple Courant-Tension-Luminance caractéristique des structures OLED</i>
LCD	<i>Liquid Cristal Display</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MEB	<i>Microscopie Electronique à Balayage</i>
MEMO	<i>3-methacryloyloxypropyl)trimethoxysilane</i>
MTMO	<i>3-mercaptopropyl)trimethoxysilane</i>
Nps	<i>Nanoparticules</i>
OFET	<i>Organic Field-Effect Transistor</i>
OLED	<i>Organic Light-Emitting Diode</i>
OPV	<i>Organic Photovoltaic</i>
OTR	<i>Oxygen Transmission Rate</i>
pKa	<i>Constante de dissociation acide</i>
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i>
RMS	<i>Ecart quadratique de Rugosité</i>
RVB	<i>Trouple Rouge-Vert-Bleu des couleurs optiques "primaires"</i>
SCO	<i>Semi-Conducteur Organique</i>
SHB	<i>Super High Barrier</i>
SiO _x	<i>Oxide de silicium</i>
TEM	<i>Microscopie Electronique en Transmission</i>
TEMA	<i>Supports de test de l'étude</i>
TEOS	<i>Tetraethoxysilane</i>
TOF-SIMS	<i>Spectrométrie de masse à ionisation secondaire temps de vol</i>
VTES	<i>Vinyltrimethoxysilane</i>
WVTR	<i>Water Vapor Transmission Rate</i>

L'électronique organique est apparue au milieu des années 1980, mettant à profit les propriétés électro-optiques des semi-conducteurs organiques ¹, avec la définition des premiers dispositifs, sous la forme de diodes électroluminescentes organiques ^{2,3} (OLED), de transistors organiques ⁴ (OFET) ou encore de cellules photovoltaïques organiques ⁵ (OPV). Depuis le premier système commercial — un afficheur passif bicolore dans l'autoradio Pioneer en 1987 — les OLEDs suscitent l'engouement des industriels pour les applications dans les domaines de l'éclairage (SSL, *Solid-State Lighting*) et de l'affichage d'information (*Display*). Actuellement, le marché est principalement porté par la société LG avec la commercialisation d'environ 2 millions de téléviseurs et par la société Samsung avec plus de 550 millions d'écrans pour smartphones et tablettes en 2018.

L'écran OLED est directement émissif, contrairement aux dispositifs LCD (*Liquid Crystal Display*) et l'absence de rétroéclairage permet de proposer une meilleure qualité image, apportée par une gamme de couleur, un contraste et un angle de vue augmentés, le tout associé à une fréquence de rafraîchissement rapide. Grâce aux propriétés matériaux des semi-conducteurs organiques, il est possible de produire des architectures d'écran OLED ultra-fines, pouvant être flexibles sur substrat adapté, améliorant la légèreté et la portabilité globale des dispositifs.

Ces propriétés sont également particulièrement intéressantes pour la fabrication d'écrans de petite taille, autrement appelés *microdisplays*, pouvant être intégrés dans des systèmes de visualisation tels que des viseurs électroniques d'appareils photo ou les lunettes de réalité augmentée. Ces dispositifs présentent un intérêt fort pour les applications militaires, ces dernières devant cependant s'accompagner d'une augmentation de la durabilité en environnement sévère. Sur ce point, les systèmes OLEDs sont plus performants que la technologie LCD, par une tenue en température sur une gamme plus large, associée à une consommation électrique plus faible. En Europe, cette technologie est développée par l'entreprise grenobloise **Microoled** ⁶, partenaire industriel de ce projet de thèse.

La compétitivité de la technologie OLED est limitée par trois points principaux : le coût et la disponibilité des matériaux semi-conducteurs organiques en grand volume, l'efficacité lumineuse des dispositifs et enfin la stabilité des matériaux utilisés. Ce dernier point nous intéressera particulièrement dans ces travaux de thèse.

En effet, les matériaux constitutifs de la structure OLED sont particulièrement sensibles face à l'humidité et à l'oxygène présents dans l'air ⁷ ; il est donc nécessaire de protéger les dispositifs par une encapsulation de haut niveau barrière au gaz, le plus souvent réalisée par alternance de couches organiques et inorganiques. La solution développée et utilisée au **CEA-LETI** repose sur une alternance de deux couches inorganiques alumines déposées par ALD (*Atomic Layer Deposition*), séparées par une couche d'interface organique ⁸.

La plupart du temps, ces structures ne présentent pas de résistance mécanique ; pour la manipulation des objets intégrant les surfaces OLED, voire pour certaines étapes du procédé de fabrication, il est donc nécessaire d'adjoindre une protection mécanique de surface. Usuellement, cette fonction est réalisée par un capot de verre scellé au-dessus de l'écran. Bien que présentant une très bonne résistance aux rayures, cette solution ne permet pas d'adresser la fabrication d'objets

légers, compacts ou conformables. Le procédé nécessite par ailleurs le traitement individuel et successif de chaque écran, ce qui est long et coûteux.

Une alternative intéressante au capot de verre peut être procurée par l'utilisation d'un vernis de protection mécanique appliqué en couche mince. Les formulations doivent respecter les requis de stabilité des matériaux OLED ; le procédé de fabrication ne doit ni dépasser une température maximale de 100 °C, ni nécessiter un rayonnement UV important. La structure totale doit par ailleurs bien évidemment répondre aux contraintes de niveau barrière au gaz des dispositifs et, pour une application sur écran, ne provoquer aucune perturbation optique ou de variation de couleur.

C'est cette solution technologique que nous proposerons dans ce projet de thèse. Le développement des formulations de protection s'est effectué en collaboration avec l'entreprise bordelaise **Polyrise**⁹, assurant le développement et la production de vernis hybrides à séchage thermique ou UV, basés sur le procédé de synthèse chimique sol-gel, et par ailleurs experte dans la réalisation de formulations optimisées pour l'amélioration des propriétés mécaniques, optiques et esthétiques des surfaces.

Ce projet porte le doux nom de code COCOON, abréviation de « Circuits Organiques Couverts par des couches Organosiliciées Neutres ». Sur une durée de trois ans, le développement s'est organisé en deux phases : la première année portant sur l'ingénierie des formulations, effectuée au sein de l'entreprise Polyrise, suivie de deux années d'optimisation du procédé de fabrication et de compréhension avancée des matériaux et des caractéristiques des dispositifs, réalisés dans les locaux du CEA-LETI de Grenoble.

Ces travaux de thèse « **Intégration de couches hybrides de base sol-gel dans les architectures de passivation de dispositifs OLED** » se concentrent sur la définition d'une nouvelle conception de packaging adapté aux microdisplays OLED, en échangeant le capot de verre historique par un vernis de protection mécanique et de passivation appliqué en couche mince.

Le chapitre I fera la synthèse de l'état de l'art sur les phénomènes d'instabilité environnementale des dispositifs OLED et sur les solutions pouvant être mises en œuvre pour les contrer, rapportées par la communauté industrielle et scientifique. L'accent sera porté sur les matériaux et les structures permettant une protection appliquée en couche mince, autorisant la réalisation de systèmes légers et compacts, voire conformables et flexibles. Nous verrons que les propriétés des matériaux composites organiques-inorganiques sont particulièrement versatiles et intéressantes au regard de l'application visée. Enfin, les spécificités du partenariat industriel propre à ce projet de thèse seront également discutées.

Le chapitre II abordera l'utilisation du procédé sol-gel appliqué à la formulation de plusieurs nanocomposites organiques-inorganiques. Les voies de synthèse en condition acide et en condition basique seront toutes deux explorées, avec une attention particulière au sujet de l'impact de la morphologie sur les propriétés mécaniques et optiques, ainsi que sur la stabilité des matériaux formulés. Deux formulations optimisées seront sélectionnées pour la suite des travaux.

Le chapitre III visera à affiner la compréhension des caractéristiques mécaniques intrinsèques et du comportement en déformation des matériaux nanocomposites étudiés. Nous proposerons d'appliquer pour cela les techniques de caractérisation par nanoindentation et nanorayure. Cette étude sera complétée par une évaluation de la stabilité en stockage ambiant et climatique des dispositifs réalisés.

Enfin, le chapitre IV portera sur l'application finale sur substrat OLED, au regard des matériaux et des procédés définis dans les chapitres précédents. La formulation composite sélectionnée est, pour cela, intégrée à la fois au sein de l'architecture de passivation permettant d'augmenter les propriétés barrières et en surface des dispositifs en tant que protection mécanique. Nous vérifierons la compatibilité du nouveau packaging avec l'ensemble du procédé de fabrication défini dans le cahier des charges, jusqu'aux étapes dites de *back-end*. Dans un second temps, une étude approfondie des propriétés barrières des architectures ainsi définies sera proposée, mettant en parallèle trois méthodes de caractérisation par mesure du flux de perméation et de vieillissement climatique des dispositifs.

▪ Bibliographie

1. Pope, M. "Charge-transfer exciton and ionic levels in organic crystals," *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, V. 17, No. 1, 1967, pp. 233–40.
2. Tang, C. W., and VanSlyke, S. A. "Organic electroluminescent diodes," *Applied Physics Letters*, V. 51, No. 12, 1987, pp. 913–5.
3. Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., et al. "Light-emitting diodes based on conjugated polymers," *Nature*, V. 347, No. 6293, 1990, pp. 539–41.
4. Koezuka, H., Tsumura, A., and Ando, T. "Field-effect transistor with polythiophene thin film," *Synthetic Metals*, V. 18, No. 1, 1987, pp. 699–704.
5. Tang, C. W. "Two-layer organic photovoltaic cell," *Applied Physics Letters*, V. 48, No. 2, 1986, pp. 183–5.
6. "Microoled, the smallest AMOLED microdisplay in the world!" Available at: <https://www.microoled.net/>.
7. Aziz, H., and Popovic, Z. D. "Degradation Phenomena in Small-Molecule Organic Light-Emitting Devices," *Chemistry of Materials*, V. 16, No. 23, 2004, pp. 4522–32.
8. Simon, J.-Y., Maindron, T., Aventurier, B., et al. "P.141L: Late-News Poster: ALD-based Multilayer Encapsulation of PIN OLED: On the Stability of the Organic Layer in 85°C/85% RH Storage Conditions," *SID Symposium Digest of Technical Papers*, V. 44, No. 1, 2013, pp. 1470–2.
9. "Polyrise: expert en vernis sol-gel et traitement de surface." Polyrise. Available at: <http://www.polyrise.com/>.

Chapitre I INTÉGRATION DE COUCHES NANOCOMPOSITES DANS LE PACKAGING DES MICRO-ÉCRANS OLEDs

I.1	Introduction	12
I.2	les dispositifs OLEDs	13
I.2.1	<i>Définition</i>	13
I.2.2	<i>Les semi-conducteurs organiques</i>	14
I.2.3	<i>Architecture des dispositifs OLEDs.....</i>	18
I.2.4	<i>Particularité des micro-écrans.....</i>	24
I.3	Stabilité et dégradation	28
I.3.1	<i>Vieillessement intrinsèque.....</i>	28
I.3.2	<i>Dégradations extrinsèques.....</i>	31
I.4	Packaging de protection.....	37
I.4.1	<i>Matériaux d'encapsulation barrière.....</i>	37
I.4.2	<i>Architecture de passivation et protection mécanique.....</i>	43
I.4.3	<i>Bilan : la versatilité des matériaux composites</i>	48
I.5	Contexte scientifique et industriel.....	49
I.5.1	<i>Choix et spécificités des dispositifs OLEDs.....</i>	49
I.5.2	<i>Élaboration du cahier des charges</i>	53
I.6	Conclusion.....	54
	References Bibliographiques	55

I.1 INTRODUCTION

Ce premier chapitre vise à présenter le contexte du projet et à préciser les liens logiques reliant les différents domaines scientifiques impliqués, allant de la chimie à la microélectronique.

Une première partie vise à détailler la technologie des écrans OLEDs : leur fonctionnement, leurs applications, ainsi que leurs spécificités. Bien que déjà largement utilisés dans les domaines de l'éclairage et de l'affichage, ces dispositifs n'en restent pas moins en constante évolution. Comme tous les systèmes en électronique organique, les structures OLEDs souffrent de certaines limites, en particulier sur le plan de la stabilité.

Pour cette raison et pour faire face aux nouvelles problématiques de compacité et de flexibilité, les technologies de packaging permettant la protection environnementale et mécanique des dispositifs sont toujours activement discutées. Deux familles se démarquent : d'un côté, les protections de type capot épais et de l'autre les protections monolithiques appliquées en multicouche plus fine. Dans le cadre de cette étude, c'est cette dernière solution que nous étudierons. De nombreuses possibilités, en ce qui concerne les matériaux, peuvent être sélectionnées en fonction des contraintes de l'application pour ce choix de packaging.

Dans cette partie, nous verrons que les matériaux composites formulés à partir d'un mélange organique-inorganique sont particulièrement adaptés à l'application visée. Ils présentent en effet une très grande flexibilité de propriétés ; ces formulations sont virtuellement entièrement modulables et ajustables en fonction des besoins. Les possibilités de ces matériaux peuvent couvrir aussi bien les besoins d'étanchéité barrière que les requis de protection mécanique. Les composites permettent d'adresser des gammes de propriétés (dureté, souplesse, résilience) normalement inatteignables par les familles de matériaux uniformes (polymères, céramiques et métaux).

Pour finir, cette étude prenant place dans le cadre d'un partenariat industriel, certaines spécificités techniques seront donc détaillées.

I.2 LES DISPOSITIFS OLEDs

I.2.1 Définition

Les OLEDs (*Organic Light-Emitting Diodes*) sont des structures émissives basées sur le principe de l'électroluminescence organique, c'est-à-dire la conversion par un composé carboné de l'énergie électrique en énergie radiative, donc en lumière, et ce de manière non thermique. Ces dispositifs sont principalement utilisés dans les domaines de l'éclairage (SSL, *Solid-State Lighting*) et de l'affichage d'information (*Display*).

L'émission de lumière par une surface plane et compacte a été une petite révolution dans le domaine de l'éclairage et s'est posée en alternative intéressante aux sources ponctuelles (LED, *Inorganic Light Emitting Diode*) et volumineuses (halogène, incandescence). La technologie OLED utilisée pour l'éclairage permet d'obtenir des sources légères, applicables pour des supports conformables, voire flexibles. Le design presque illimité permet par ailleurs de créer des objets designs et graphiques. De nombreux groupes et entreprises commercialisent déjà des panneaux OLED pour l'éclairage, poussant la durée de vie des modules à plus de 40 000 heures. On peut notamment citer LG Display, OLEDworks, et Osram. La production reste actuellement encore faible et les prix élevés limitent ces applications aux objets de luxe. Cependant, certains analystes prévoient une forte augmentation du marché à l'horizon 2025 ⁱ.



Figure I-1 : Exemples d'application OLED pour l'éclairage.

L'application de l'OLED pour l'affichage concerne principalement les écrans de télévision et les écrans de smartphone. Les displays OLEDs ont pour la première fois été commercialisés en 1997, intégrés dans l'autoradio Pioneer. Le premier écran de télévision OLED (11") a quant à lui été commercialisé par Sony en 2007. En 2018, le marché est principalement porté par la société LG avec la commercialisation d'environ 2 millions de téléviseurs et par la société Samsung avec plus de 550 millions d'écrans pour smartphones et tablettes.

Des systèmes OLEDs sont également intégrés dans certains types de montres classiques ou cardio. Il existe, de plus, un marché de niche concernant les microécrans de haute résolution pouvant être intégrés dans certains appareils photographiques, dispositifs de visée ou lunettes de réalité augmentée. En France, il est notamment possible de citer la start-up Microoled ¹ qui en fabrique et les intègre dans des dispositifs. Les applications utilisant des substrats OLED pliables ou roulables ont

ⁱ Informations commerciales provenant de la revue numérique OLED-info. <https://www.oled-info.com>

largement émergé ces dernières années concernant notamment les smartphones, ainsi que des écrans OLED transparents pouvant être intégrés sur des vitres ou des parebrises.



Apple watch, montre connectée.



Epson Moverio AR, lunettes de réalité augmentée.



Lenovo X1 Yoga, hybride tablette-ordinateur portable.

Figure I-2 : Exemples d'application OLED pour l'affichage.

Les propriétés si intéressantes des dispositifs OLEDs concernant la flexibilité, la compacité, la légèreté, etc., sont dues à l'essor et l'intégration dans ces dispositifs d'une gamme particulière de matériaux : les semi-conducteurs organiques (SCO).

1.2.2 Les semi-conducteurs organiques

Par organique, on exprime le fait que ces matériaux sont constitués d'un squelette composé d'atomes de carbone, parfois interrompus par d'autres éléments comme le phosphore, l'azote, le soufre ou l'oxygène et portant principalement des atomes hydrogènes ou halogènes. Dans ces structures, deux atomes consécutifs sont reliés par des liaisons dites covalentes. Cette gamme est en opposition aux matériaux dits inorganiques, comportant les dérivés métalliques et céramiques.

Par semi-conducteur, on entend le fait que ces matériaux possèdent des propriétés partielles de conduction des charges électriques (électrons et trous) en opposition aux matériaux conducteurs et isolants.

i. Propriétés de conduction

Les matériaux semi-conducteurs sont caractérisés par leurs niveaux d'énergie. La bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) correspondent respectivement aux niveaux d'énergie permettant le mouvement des électrons et des trous. Contrairement aux matériaux conducteurs pour lesquels la circulation des charges est libre, les isolants et les semi-conducteurs sont caractérisés par la présence d'un écart énergétique vide entre la BC et la BV appelé bande interdite (BI).

Dans les molécules organiques, deux atomes voisins partagent au moins deux électrons, créant ainsi une liaison dite covalente simple, double ou triple (Figure I-3). L'hybridation de deux orbitales atomiques conduit à la création de deux gammes de niveaux d'énergie de liaison dites liantes (σ et π , orbitale moléculaire occupée) et anti-liantes (σ^* et π^* , orbitale moléculaire vacante). L'ensemble formé par les liaisons liantes et anti-liantes est analogue aux bandes de conduction et de valence, et caractérisé par les niveaux énergétiques LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) et HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*).

Les atomes de carbone possèdent quatre orbitales de valences ($2s$, $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$), ce qui leur permet de créer jusqu'à quatre liaisons par recouvrement d'orbitales avec un autre atome. Dans ce cas, on parle de liaisons simples, dites σ , assurant la cohésion du squelette carboné. Quand un atome de carbone est relié à seulement trois éléments, la dernière orbitale de valence disponible ($2p_z$) se

place perpendiculairement au plan formé par les autres liaisons. Le recouvrement latéral de deux orbitales $2p_z$ construit une liaison dite π ou liaison double.

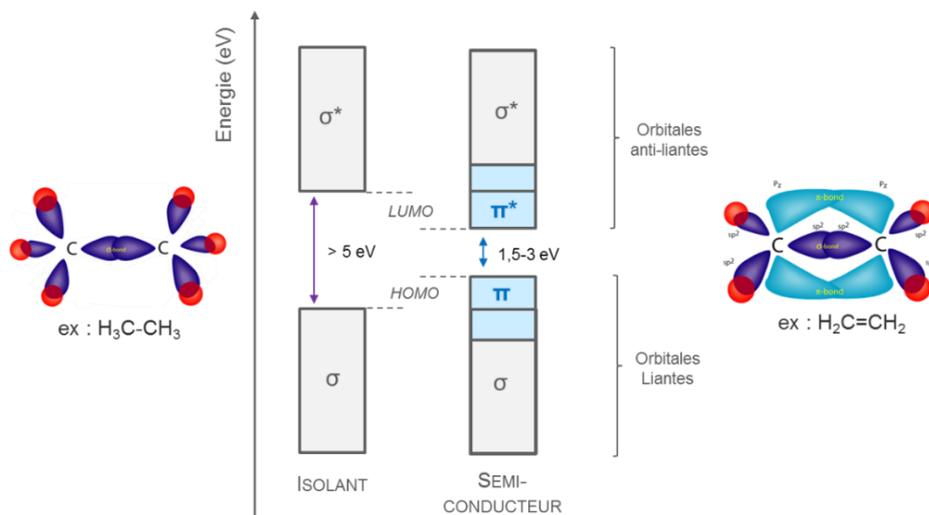


Figure 1-3 : Représentation des niveaux d'énergie des liaisons σ et π dans les matériaux organiques isolants et semi-conducteurs.

L'écart énergétique entre les niveaux π et π^* est plus faible que dans le cas des liaisons σ et σ^* : typiquement de 1,5 à 3 eV contre 5 eV. Les transitions entre les deux niveaux sont donc favorisées : le matériau passe de la gamme isolante à la gamme semi-conductrice. L'énergie nécessaire à une transition électronique peut être transmise au matériau par diverses sources d'excitation : champ électrique, absorption de photons, réaction chimique, etc. L'électron repasse ensuite à l'état fondamental en libérant l'énergie. Ce phénomène s'effectue de manière radiative sous la forme de lumière (luminescence), de manière non radiative sous la forme de chaleur, ou en excitant une autre transition dans son environnement proche.

L'énergie de dissociation d'une liaison π est plus faible que pour une liaison σ , spécifiquement $250 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ contre $348 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour des liaisons carbone-carbone. Cette faiblesse est vectrice d'instabilité. La modification de la liaison et/ou de son environnement proche provoque une modification des propriétés électriques et optiques du SCO. Dans le cas d'une chaîne de conjugaison, la conduction peut être rompue. Ces mécanismes seront détaillés dans la suite du manuscrit et constituent un des verrous principaux pour l'essor des technologies basées sur ces matériaux.

ii. Structure chimique et classification

La plupart des SCOs possèdent des groupements dits π -conjugués, soit une alternance de liaisons carbonées simples, doubles ou triples. L'interaction entre les différents sites permet le phénomène de délocalisation et la libre circulation des porteurs de charges entre les atomes à travers l'épaisseur de la couche du matériau. La conduction d'électricité par un composé organique fut constatée pour la première fois en 1862 sur la polyaniline par le chimiste anglais H. Letheby². Cependant, le phénomène ne fut largement compris et développé qu'à partir des années 1950, en particulier par les travaux de H. Kallmann et M. Pope³, quand les mécanismes de contact ohmique et d'injection des charges furent maîtrisés.

La famille des SCOS est séparée en deux sous-catégories⁴ : les petites molécules et les polymères. Les petites molécules sont en général des complexes organométalliques (ex. : Alq_3) ou des monomères ou des oligomères π -conjugués dérivés d'aromatiques polycycliques. La famille des polymères semi-conducteurs se divise elle-même en trois sous-catégories : les polymères au squelette π -conjugué portant des groupes pendants autour de la chaîne (ex. : polyfluorène), les polymères au squelette

aliphatique, mais portant des groupements π -conjugués (ex. : polyvinyle carbazole) et les dendrimères, des oligomères ramifiés autour d'un centre et portant des groupements π -conjugués sur leurs extrémités.

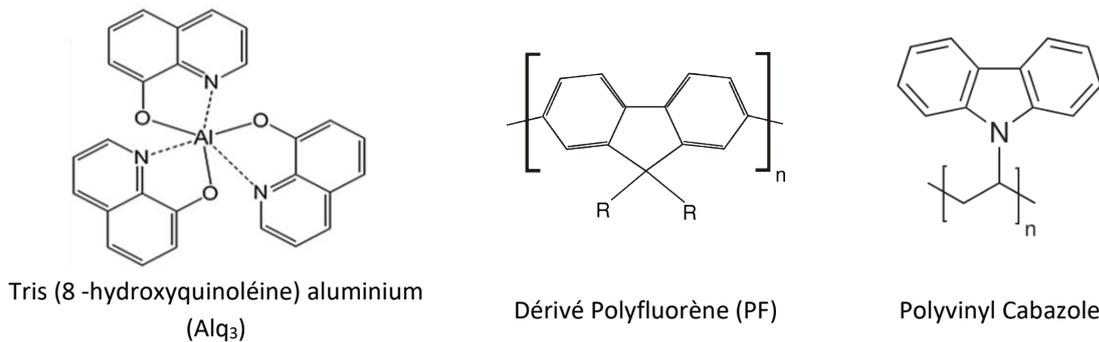


Figure I-4 : Exemple de semi-conducteurs organiques.

Les couches formées à partir des SCO sont le plus souvent amorphes, c'est-à-dire non organisées, à l'inverse des matériaux cristallins ou semi-cristallins. Cependant, une certaine périodicité de réseau peut être retrouvée, notamment dans le cas des polymères. La cohésion et l'organisation des molécules constitutives de l'ensemble sont principalement assurées par des liaisons de types Van der Waals ou liaisons hydrogène.

iii. Avantages et comparaison aux semi-conducteurs inorganiques

Contrairement à celle des matériaux semi-conducteurs inorganiques, la chimie des SCO présente une grande flexibilité : la plupart de ces structures peuvent ainsi être contrôlées par l'ingénierie moléculaire. Ces modifications permettent principalement d'ajuster les propriétés électriques ou optiques à l'application voulue pour le matériau, par exemple les propriétés de transport de charges et les longueurs d'onde d'absorption et d'émission^{5,6}. La stabilité, la solubilité dans des solvants et le comportement lors des dépôts peuvent aussi être anticipés.

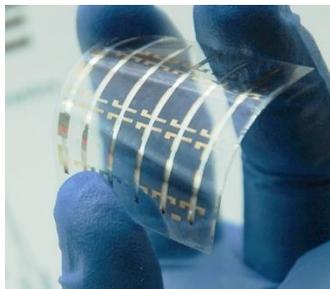
L'essor de ces matériaux est aussi dû à la possibilité d'utiliser un procédé en basse température. Les composés de petite taille permettent généralement d'utiliser l'évaporation sous vide par voie thermique pour les déposer sur un substrat. Cette méthode permet d'obtenir des films minces, homogènes et d'une haute pureté. Plusieurs couches peuvent être déposées à la suite sans interaction entre les dépôts successifs. Ce procédé limite cependant la taille des substrats et le coût global de fabrication est élevé. Au contraire, les polymères semi-conducteurs ne peuvent être déposés par évaporation ; ils sont cependant bien plus stables et adaptés pour un dépôt par enduction en voie liquide^{7,8} (spin-coating, roll-to-roll, impression par jet d'encre, etc.). La voie liquide, utilisant des procédés basse température et pouvant être compatible avec de grandes surfaces et des substrats souples, ouvre de nouvelles perspectives de production et s'avère particulièrement compétitive en termes de coût et d'impact environnemental, en comparaison des procédés en haute température des technologies du silicium.

Du fait de leur nature, les matériaux organiques utilisés en couche mince sont aussi moins cassants et plus flexibles que leurs analogues inorganiques et peuvent être déposés sur des substrats souples, roulables ou pliables. Par ailleurs, les méthodes de dépôt basse température sont compatibles avec des substrats délicats comme le plastique. Ces technologies ouvrent aisément la voie aux substrats flexibles⁹. Par ailleurs, ces structures, basées sur des dépôts en couches minces, sont également plus fines, plus légères et aisément intégrables dans de nombreux systèmes, en particulier pour les capteurs nomades¹⁰. En utilisant des substrats et des matériaux adaptés, les dispositifs peuvent également être partiellement translucides¹¹.

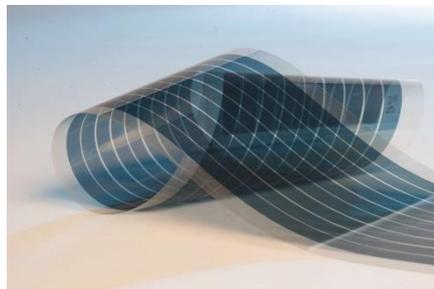
L'application commerciale en électronique organique nécessite que ces matériaux soient performants sur le plan de la durée de vie, de la pureté et de la reproductibilité des synthèses. Cependant, les SCOs souffrent encore de faiblesses intrinsèques liées à la stabilité électrique, à l'air ambiant et au rayonnement. Leur durée de vie limitée empêche encore une partie des dispositifs d'être commercialement viables en comparaison d'autres nouvelles technologies à base de matériaux inorganiques. Les phénomènes de dégradation spécifiques au sujet d'étude seront détaillés dans la suite du manuscrit.

iv. Autres dispositifs électroniques et optiques

Les semi-conducteurs organiques sont principalement utilisés en électronique dans trois grandes catégories de dispositifs : les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs), les transistors organiques (OFETs, *Organic Field Effect Transistors* ou TFTs, *Thin-Film Transistors*) et électroluminescents organiques (OLET, *Organic Light-Emitting Transistors*), dans les cellules solaires organiques (OSCs, *Organic Solar Cells* ou OPV, *Organic Photovoltaic*) et dans les photodétecteurs organiques.



OFET, Georgia Tech COPE



Panneau OPV, Armor Group



Écran OLED 18", LG au CES 2016

Figure I-5 : Exemple de systèmes OLED, OPV et OFET sur substrats plastiques souples.

Les transistors sont les composants les plus intensément utilisés dans le domaine de l'électronique et des circuits logiques. Dans cette famille, Les OFETs sont des dispositifs utilisant les propriétés des SCOs, permettant de contrôler un courant ou une tension au moyen d'une tension de commande. Ce type de dispositif fut fabriqué pour la première fois à partir de polythiophène¹² et décrit en 1987. Dans certains circuits actuels, les OLETs sont utilisés en tant que source de courant ou d'interrupteur dans des applications ultras flexibles. Ils ont été intégrés dans certains écrans OLED, panneaux solaires flexibles, capteurs chimiques biologiques ou circuits divers¹³. Actuellement, malgré les avantages liés au design des matériaux et aux procédés de fabrication, ils sont un peu moins performants et compétitifs que les technologies inorganiques émergentes analogues. Cependant, les OFETs pourront être une brique technologique clé pour obtenir des applications d'écrans ultras flexibles telles que l'OLCD (*glass-free Organic Liquid Crystal Display*) ou certains displays OLED.

Les OLETs représentent une sous-famille émergente de la gamme des transistors organiques¹⁴. Ces dispositifs utilisent un matériau émissif et combinent ainsi les propriétés de modulation de tension des OFETs avec l'émission de lumière propre aux OLEDs. En plus d'assurer le contrôle individuel des pixels d'un écran, l'architecture des OLETs permet également de prévenir les pertes dues à la recombinaison des paires électrons-trous, ainsi que les difficultés d'extraction lumineuse qui limitent actuellement les performances de la structure OLED sous haute luminance. Capelli *et al.*¹⁵ ont présenté en 2010 une OLET atteignant un rendement d'émission EQE de 5 % (*Equivalent Quantum Efficiency*). Bien que prometteuse, cette performance reste cependant quatre fois inférieure à celle d'OLED au même stade de développement (EQE \approx 20 %). Pour l'instant, il n'existe pas d'application commerciale, mais le premier écran OLET fut présenté par Matriix-Tech à la conférence SID en 2016.

Les cellules solaires sont des dispositifs permettant de convertir le spectre solaire, et donc l'énergie radiative, en énergie électrique. Le principe de fonctionnement des cellules solaires organiques (OSC) est basé sur l'absorption, par les électrons de la bande de valence, de photons suffisamment énergétiques pour permettre la création d'une paire électron-trou dans un SCO. Les porteurs de charges sont ensuite séparés et extraits par des couches de transport puis par les électrodes, permettant la création d'un courant électrique. Il existe deux sortes de cellules photovoltaïques intégrant des SCOs : les structures à base de polymères semi-conducteurs ou les cellules de Grätzel, autrement appelées cellules à colorant. Depuis la première cellule photovoltaïque organique décrite en 1985¹⁶, ces structures ont largement suscité l'intérêt des chercheurs et des industriels pour leur complémentarité avec les dispositifs silicium¹⁷. Les OSCs sont cependant peu performantes : au stade du laboratoire le rendement maximal reporté en 2018 est de 12,6 % contre 46 % pour les cellules à multi jonction inorganiques. Cependant, ces dispositifs bénéficient des avantages des SCOs : flexibilité, personnalisation en fonction de l'application, légèreté et bas coût. Ces structures photo-réactives sont également utilisées pour la conception de capteurs¹⁸ : photodiodes et phototransistors.

Des trois grandes familles, les systèmes OLEDs sont les seuls à être commercialement compétitifs avec les technologies analogues. Les displays LED (*Light-Emitting Diode*) et sont les pendants inorganiques des OLEDs ; ils produisent leur propre lumière, contrairement aux systèmes LCD (*Liquid Crystal Display*) nécessitant un rétroéclairage. Les derniers développements du domaine voient par ailleurs apparaître les systèmes PeLED (*Perovskite LED*) et EL-QLED (*Electro-Luminescent Quantum-dot LED*) utilisant également des matériaux électroluminescents inorganiques. Pour les systèmes autoémissifs, la couleur peut être définie localement par l'utilisation de matériaux adaptés et différents pour chaque pixel, sinon, dans le cas général, cette propriété peut provenir d'une couche supplémentaire de conversion. Nous reviendrons sur ce dernier point pour les OLED. Pour les LED, les derniers prototypes utilisent principalement la conversion de couleur par utilisation de *quantum-dots* (QD-LED).

1.2.3 Architecture des dispositifs OLEDs

La structure classique des dispositifs en électronique organique est un empilement de couches minces, intégrant au minimum un SCO entouré par deux électrodes reliées aux reprises de contact, permettant l'approvisionnement ou la collecte des charges électriques. À la différence des transistors et des cellules solaires, les OLEDs et les OLETs sont des dispositifs émissifs.

i. L'électroluminescence organique

Le premier phénomène d'électroluminescence organique fut observé dans les années 1950¹⁹ par l'équipe du français A. Bernanose. L'électroluminescence des SCOs à petites molécules puis des SCOs polymériques fut respectivement décrite en 1963 puis en 1983^{20,21}. En particulier, en 1977, le développement du polyacétylène dopé halogène par les professeurs A.J. Heeger, A. MacDiarmid et H. Shirakawa fut récompensé en 2000 par le prix Nobel de chimie.

La conversion de l'énergie électrique en énergie radiative par le matériau émissif implique une succession d'étapes :

- i. Premièrement, les porteurs de charges — les électrons et les trous — sont respectivement injectés par la cathode et l'anode.
- ii. Dans les matériaux SCOs, ils prennent la forme d'espèces chargées appelées polarons (p+ et p-) et sont transportés à travers la structure sous l'effet de la différence de potentiel appliquée entre les électrodes.

- iii. Ensuite, lorsque deux porteurs de charges opposés se rencontrent, ils se recombinent sous l'effet de l'interaction coulombienne et forment une paire électron-trou d'état excité neutre appelé exciton de Frenkel.
- iv. Enfin, l'exciton se désactive de manière non radiative sous forme thermique ou bien radiative sous forme de lumière. La longueur d'onde d'électroluminescence ainsi émise correspond à la différence de niveau d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité. Dans le cas des matériaux émissifs utilisés dans les OLEDs, cette différence de l'ordre de 1,5 à 3 eV permet une émission de lumière dans la gamme du visible.

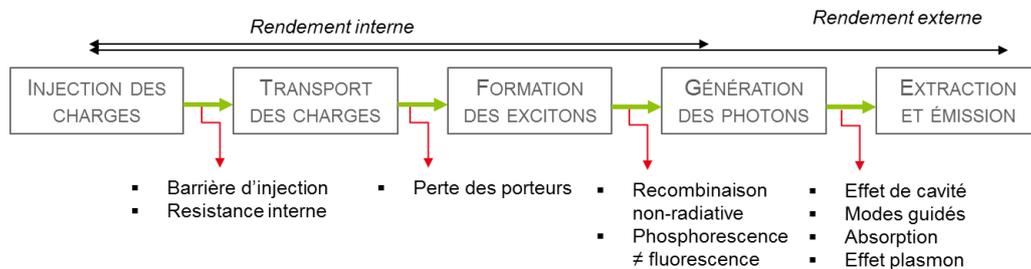


Figure I-6 : Processus de génération de la lumière dans une structure OLED, nature et source des pertes.

Le rendement quantique ou rendement d'électroluminescence (EQE, *External Quantum Efficiency*) d'une OLED correspond au nombre de photons émis par la structure par rapport au nombre d'électrons injectés. Une distinction est faite entre le rendement interne ou intrinsèque, lié aux processus d'émission radiative, et le rendement externe, lié à l'émission finale de la lumière en dehors de la structure de l'OLED (Figure I-6). De nombreux phénomènes limitant le rendement du dispositif seront abordés dans les parties suivantes.

ii. Structure de l'empilement

Les premières OLEDs basées sur une couche active à petite molécule (OLED ou SM-OLED, *Small-Molecules OLED*) puis sur une couche polymérique (P-OLED, *Polymer OLED*) furent respectivement décrites en 1987 par C.W. Tang et S.A. VanSkytle²², puis en 1990 par Burroughes *et al.*²³. Initialement, le matériau émissif brut fut simplement placé entre les deux électrodes, dont une transparente permettant de transmettre l'émission de lumière. Ces dispositifs, bien que pionniers, présentaient un certain nombre de limitations, en particulier concernant l'injection des charges. Par la suite, les structures se sont complexifiées avec trois axes de travail : premièrement le dopage optique et l'augmentation du rendement d'émission, puis l'optimisation de l'architecture favorisant le transport et le confinement des charges et enfin le dopage électrique améliorant l'injection des charges. Il s'agit ici d'augmenter le rendement interne.

▪ Position du substrat

La structure en couche mince de l'OLED doit être déposée sur un substrat. Il s'agit le plus souvent de verre ou de plastique. Les structures développées au CEA-LETI sont déposées sur des wafers de silicium. On parle d'OLEDs à émission vers le haut (*top-emission*) lorsque la lumière est dirigée à l'opposé du substrat. Dans le cas contraire, l'OLED est dite à émission par le bas (*bottom-emission*) quand la lumière est dirigée à travers le substrat, qui doit donc être transparent (Figure I-7).

Afin de diriger la lumière dans une direction spécifique, une électrode est optimisée en miroir et l'autre est choisie de manière à être hautement transparente dans la gamme d'émission. Dans le cas des structures semi-transparentes sans orientation préférentielle, la lumière est extraite des deux côtés. Cependant, ce cas reste relativement rare, en général une orientation est favorisée.

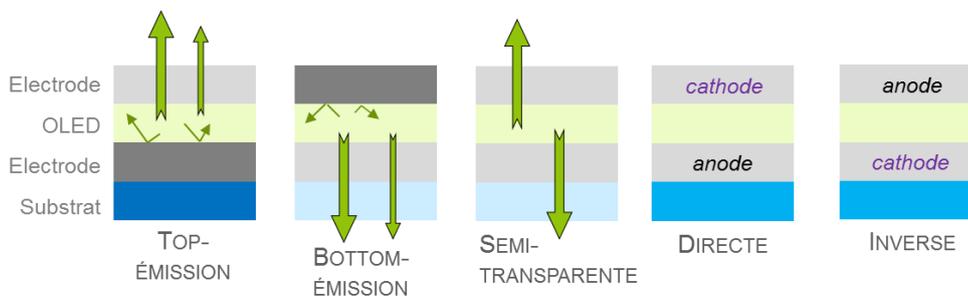


Figure I-7 : Schéma et notation des architectures OLEDs.

La structure *bottom-emission* permet une plus grande liberté dans le choix des matériaux avec notamment l'utilisation d'oxydes semi-conducteurs en tant qu'électrode transparente. Ces matériaux nécessitent souvent des procédés dommageables pour les couches organiques de l'OLED. Pour cette structure, ils peuvent être déposés avant et sans impact avec le reste de l'empilement. La structure *top-emission* est cependant nettement favorisée pour les applications pour l'affichage, car elle permet d'intégrer directement les OLEDs sur un circuit d'adressage.

▪ Les électrodes

Une structure est dite conventionnelle ou directe quand l'anode est déposée sur le substrat et dite inverse dans le cas contraire (Figure I-7). Historiquement, la structure directe est la première à avoir été développée. Cependant, du fait de son faible travail de sortie ⁱ, la cathode est particulièrement sensible à l'oxydation et se dégrade rapidement au contact de l'air ambiant. La structure inverse a donc été mise en place afin d'isoler l'anode du côté du substrat sous les autres couches OLED et d'augmenter la stabilité. Les OLEDs développées au CEA LETI sont des structures directes, dites PIN, utilisant des couches d'interfaces dont nous détaillerons le fonctionnement.

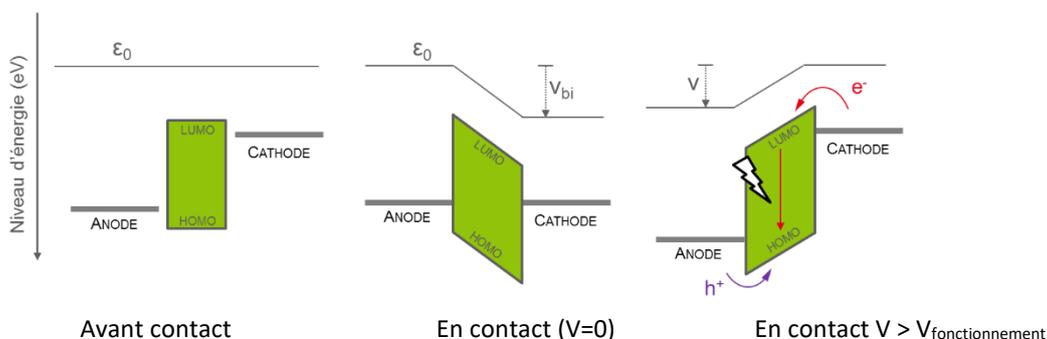


Figure I-8 : Schéma de bande simplifié des contacts entre les SCOs et les électrodes ²⁴.

Lors de l'injection des charges, les électrons et les trous doivent franchir la barrière énergétique créée par l'interface entre les électrodes et le matériau organique en contact. Il est nécessaire que le travail de sortie de l'électrode soit proche de la LUMO ou de la HOMO du SCO, respectivement pour l'injection des électrons et des trous (Figure I-8). En contact, un équilibre thermodynamique est atteint à l'interface entre les matériaux organiques et le métal de l'électrode : les niveaux de Fermi s'alignent.

ⁱ Le niveau de Fermi (E_f) est une caractéristique propre au matériau dans un environnement donné, traduisant la répartition des électrons dans le système. Il correspond en première approximation au plus haut niveau d'énergie occupé par les électrons pour une température de 0 K. Le travail de sortie (W_f) est défini comme l'énergie minimum nécessaire pour arracher un électron depuis le niveau de Fermi.

Les charges se réorganisent dans le SCO et leur dispersion engendre le potentiel V_{bi} . Quand un potentiel est appliqué au-delà de la tension de fonctionnement, les pentes des bandes HOMO et LUMO s'inversent, favorisant l'injection des charges.

La concentration de porteurs de charge dans les SCOs est limitée et dépend principalement de la qualité des contacts d'injection et des propriétés intrinsèques des matériaux : présence de pièges et mobilité des charges. Une bonne injection provoque une accumulation de charges à l'interface. Nous verrons plus tard que ce phénomène peut être source de dégradations. Une différence est cependant observée entre les POLEDs et les SMOLEDs. Pour les premières, le transport des charges est principalement limité par la capacité conductrice des polymères et par les mécanismes d'injection pour les secondes ²⁵.

La cathode présente un faible travail de sortie et favorise l'injection des électrons dans la structure. Au contraire, l'anode possède un travail de sortie favorable à l'injection des trous. Les matériaux d'électrode sont choisis en fonction des propriétés attendues, mais aussi de leur compatibilité avec les couches sous-jacentes. Dans certains cas, le procédé de dépôt n'est pas compatible avec le reste des matériaux organiques, ces matériaux ne peuvent être utilisés qu'au début de l'empilement.

Historiquement, les premières électrodes furent fabriquées à partir de métaux, d'abord en aluminium ou en calcium, puis à partir d'associations de métaux (Mg:Ag, LiF, Al, Mg:Al, CsF, etc.) ²⁶. Dans ce cas, la couche est principalement déposée par évaporation sous vide, mais des techniques par voie liquide, utilisant des suspensions de nanofils ou de nanoparticules dans un solvant, sont également développées. L'ITO (*Indium Tin Oxide*) est un oxyde transparent conducteur (TCO) également largement utilisé dans les dispositifs en optoélectronique, notamment dans les LCD, permettant d'obtenir une électrode hautement transparente. Toutefois, ce matériau nécessite idéalement un recuit (400 °C) incompatible avec de nombreux substrats et matériaux organiques. Par ailleurs, en raison de sa nature inorganique, ces couches sont fragiles et peu adaptées pour des applications flexibles ou conformables. Des alternatives TCO proches peuvent être développées à partir d'AZO (*Aluminium-doped Zinc Oxide*) ou de divers oxydes dopés contenant notamment les éléments zinc, gallium ou indium ²⁶.

▪ Les couches d'interfaces

L'intégration de couches d'interface entre les électrodes et la couche émissive permet de considérer les problèmes d'injection électrique et donc d'augmenter le rendement des OLEDs (Figure I-9). La structure ainsi définie a deux objectifs : favoriser le transport des porteurs de charges et localiser la recombinaison dans la couche émissive. Dans le premier cas, l'objectif est de limiter la barrière énergétique aux interfaces. Les couches injectrices (HIL/EIL, *Hole/Electron Injection Layer*) et les couches de transport (HTL/ETL, *Hole/Electron Transport Layer*) possèdent des niveaux énergétiques HOMO et LUMO intermédiaires permettant de favoriser graduellement la progression des porteurs de charges dans la structure. Ces couches peuvent également permettre d'aplanir la surface de l'électrode et de favoriser la formation des dépôts suivants (uniformité, morphologie, etc.). Dans le second cas, des couches bloquantes (HBL/EBL, *Hole/Electron Blocking Layer*) sont au contraire choisies pour présenter une barrière énergétique suffisante pour confiner les porteurs dans la couche émettrice et empêcher leur migration vers l'électrode opposée. Ces structures multicouches sont appelées OLED p-i-n ou n-i-p. Dans la pratique, les matériaux utilisés sont également des SCOs. En fonction des niveaux HOMO et LUMO, une seule couche peut apporter les effets de transport et de blocage des porteurs de charges.

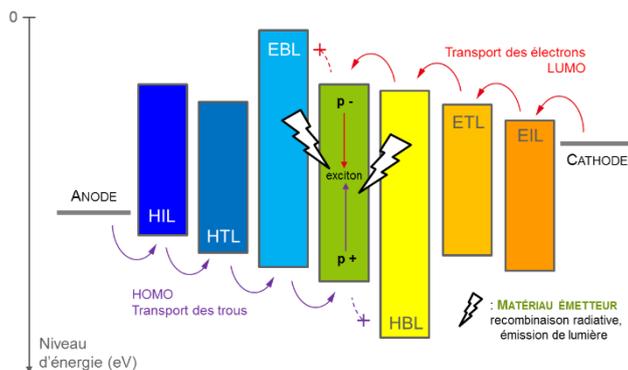


Figure I-9 : Schématisation du transport des charges dans la structure multicouche d'une OLED (sans contact).

Malgré leurs propriétés de transport accrues, les SCO présentent tout de même une mobilité de porteurs de charge restreinte, inférieure à $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ contre une mobilité allant de 1 à $10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les semi-conducteurs inorganiques. Par ailleurs, la conduction est fortement limitée par l'épaisseur des couches. Pour pallier ces manques, des dopants peuvent être intégrés en mélange avec les SCO²⁷. Le dopage type n consiste à favoriser le transport des électrons par l'intégration de composés ou atomes dits donneurs, et le dopage type p dits accepteurs, favorisant la mobilité des trous. On peut notamment citer l'exemple du PEDOT:PSS, SCO de type p utilisé en tant que HTL dans de nombreux dispositifs et composé d'un mélange de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) et de poly(styrènesulfonate), mais également l'exemple du polyacétylène dopé iode qui fut historiquement le premier système dopé étudié²⁸. Dans certains cas, le dopage impacte nettement la stabilité des systèmes.

▪ **La couche émissive**

À l'état excité, les excitons peuvent prendre quatre états de spin équiprobables : trois états dits triplet pour lesquels les états de spin sont symétriques et un état singulet pour lequel l'état de spin est asymétrique. Lorsque l'exciton se désexcite de manière radiative et non thermique, on parle de fluorescence pour l'état singulet et de phosphorescence pour l'état triplet (Figure I-10). Le procédé d'émission en phosphorescence impliquant la conversion de l'état singulet vers l'état triplet, le phénomène est en général plus lent que la fluorescence. Ainsi, sans considérer aucune perte thermique, le rendement quantique théorique maximal d'une OLED fluorescente est de 25 % contre 100 % pour une OLED phosphorescente.

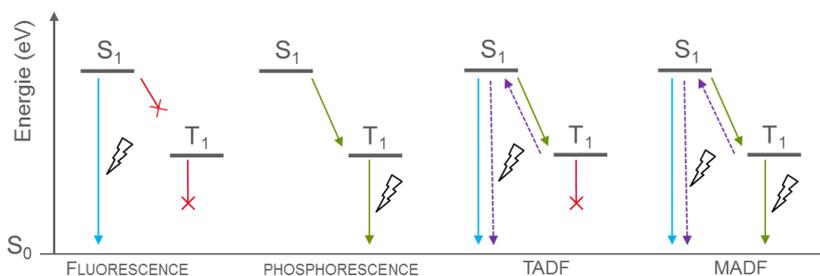


Figure I-10 : Mécanismes de désexcitation radiative des excitons : fluorescence, phosphorescence et conversion intersystème inversée.

Introduits en 1998, les matériaux utilisant la phosphorescence ont ainsi provoqué l'intérêt des chimistes dans l'objectif d'augmenter les rendements d'émissions²⁹. On parle sans ce cas de PHOLED (PHOsphorescent OLED). Plus récemment, d'autres matériaux permettant de moduler les transitions électroniques ont été introduits : les TADF³⁰ (Thermal Activated Delayed Fluorescence) et les MADF³¹ (Metal Assisted Delayed Fluorescence). Les niveaux énergétiques singulets et triplets de ces matériaux

sont très proches : sous l'effet de l'activation thermique ou électronique, certains états triplets se retransforment en états singulets et participent à la fluorescence. On parle de conversion intersystème inversée.

iii. Extraction de la lumière

L'architecture du dispositif influence principalement le rendement dit externe, c'est-à-dire l'extraction de la lumière produite par l'OLED. Sans optimisation, environ 70-80 %³² de la lumière générée par la diode est perdue en interne. Plusieurs phénomènes sont responsables de la diminution du rendement : l'effet de cavité de l'empilement, l'absorption des matériaux, les modes guidés dans l'épaisseur des couches et l'effet plasmon au contact des électrodes.

L'OLED est une microcavité optique plane créée par les deux électrodes réfléchissantes et semi-réfléchissantes (miroir et pseudo-miroir) entourant les couches organiques (Figure I-11). L'espace entre les deux miroirs est comparable aux longueurs d'onde optiques ce qui crée un phénomène d'interférences modifiant le spectre d'émission. La lumière émise par une OLED est composée de plusieurs modes, en fonction de la taille de la microcavité certains sont susceptibles d'être piégés dans la structure aux interfaces d'indices optiques trop différents. Il est donc possible d'optimiser l'épaisseur de la structure pour contrôler le spectre d'émission³³. Étant donné le choix limité de matériaux disponibles pour les électrodes, la structure top-émission est plus particulièrement sensible aux effets de microcavité. L'optimisation des épaisseurs des couches est donc indispensable.

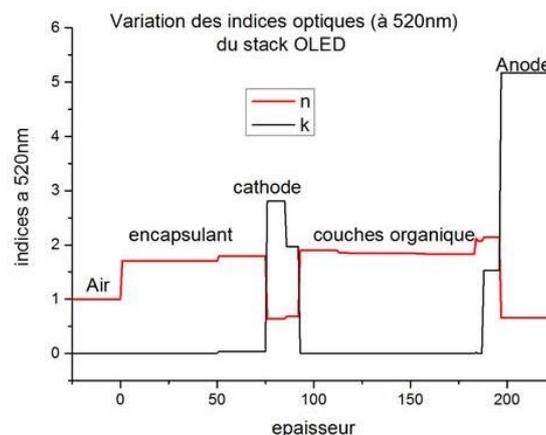


Figure I-11 : Variation des indices optiques dans l'épaisseur de l'architecture OLED top-émission développée au CEA-LETI. (Thèse B. Caron³⁴)

Les couches, bien que hautement transparentes, peuvent absorber une partie du rayonnement. Ce phénomène est cependant très limité dans le cas des OLEDs qui émettent dans le visible. Cependant, une partie importante de la lumière est perdue, car piégée ou réfléchi par la différence d'indice optique entre les matériaux organiques ($n=1,7$), métalliques ($n=0,5$), oxydes ($n=1,8$) et l'air ambiant ($n=1$). Au contact de chaque couche d'indice différent, le rayonnement peut être réfracté dans la suite de l'empilement, mais aussi réfléchi en interne. Une partie du rayonnement n'est pas extraite et est guidée en interne de la structure. Dans le cas des architectures bottom-émission, une partie non négligeable est également perdue, car guidée dans le substrat transparent. Plusieurs moyens permettent d'augmenter le coefficient d'extraction de la lumière. En interne, il est possible d'augmenter la transmittance de l'électrode transparente avec des multicouches d'indices intermédiaires et des microstructurations³⁵. En surface de l'empilement, des microlentilles d'indice intermédiaire OLED-air^{36,37} peuvent permettre d'augmenter l'extraction.

Enfin, une partie du rayonnement est dissipé par effet plasmon³⁸. Les SSP (*Surface Plasmon Polariton*) sont des fluctuations électromagnétiques causées par l'interaction entre photons et

électrons à l'interface entre un matériau diélectrique et le métal des électrodes. L'onde ainsi créée se propage parallèlement à l'interface. Cet effet est la cause principale des pertes d'extraction dans les OLEDs et a lieu à la fois sur l'anode et sur la cathode. Des améliorations peuvent être obtenues en variant ou en structurant les couches d'électrode. La répartition des pertes liées aux différents phénomènes varie en fonction des matériaux utilisés et de l'épaisseur de la couche émettrice. Augmenter la taille de la cavité permet de diminuer les pertes par effet plasmon, mais favorise grandement les modes guidés. Un équilibre est nécessaire pour optimiser la structure.

En forte luminance, un autre phénomène intervient. Sous un régime d'injection de charge important, une partie importante des excitons créés est éteinte au contact des électrons, car la probabilité de rencontre augmente. C'est l'un des phénomènes provoquant la limitation de l'efficacité en haute luminance, autrement appelée *roll-off* (ou *droop* pour les LEDs). Il est possible de contrer cet effet en créant une zone localisée d'injection électrique et de création d'excitons, en nanostructurant l'anode³⁹. Une fois générés, ces excitons peuvent diffuser hors des canaux d'injection et se désexciter sans risque d'être éteints par un polaron.

1.2.4 Particularité des microécrans

Depuis la première commercialisation en 1997 dans l'autoradio Pioneer, le développement des OLEDs pour l'affichage n'a cessé de s'accroître. Les displays OLEDs concurrencent principalement la technologie des écrans LCD avec un avantage notable : aucun rétroéclairage n'est nécessaire, le composant étant autoémissif. Par conséquent, le noir est plus profond. De plus, plus compacte, l'architecture OLED permet théoriquement d'améliorer la luminosité suivant l'angle de vue, la qualité de l'image et le rendu des couleurs. La forte réactivité des matériaux émissifs permet également d'obtenir des temps de réaction très courts, jusqu'à mille fois inférieures aux écrans LCD.

i. Circuit CMOS

L'image est créée par la juxtaposition de pixels (*picture elements*) représentant l'unité élémentaire. Plus le nombre de pixels est élevé par unité de surface, plus la résolution de l'écran est bonne. Chaque pixel doit être géré de manière indépendante. En pratique, les circuits d'adressage des microdisplays sont directement intégrés dans la structure.

Les circuits d'adressage CMOS (*Complementary Metal Oxide Semiconductor*) sont constitués de transistors contrôlant chaque pixel et fonctionnant à faible tension : typiquement 3,5 V pour les microdisplays et 7-8 V pour les dispositifs plus grands⁴⁰. En fonctionnement, l'électronique d'adressage associée au circuit transforme le signal d'entrée vidéo en une matrice d'information correspondant au nombre de pixels. Les pixels sont contrôlés et l'émission peut être modulée entre l'état éteint et les états allumés suivant une gamme appelée « niveau de gris ».

ii. Matrice active Vs matrice passive

Dans le cas des OLEDs, l'adressage s'applique en contrôlant la densité de courant. La matrice est le composant permettant d'alimenter la dalle OLED. Il existe deux sortes d'adressage : par matrice passive (PMOLED, *Passive-Matrix OLED*) et par matrice active (AMOLED, *Active-Matrix OLED*) (Figure I-12). Dans le premier cas, chaque ligne est activée successivement alors que dans le second, plusieurs lignes sont adressées en même temps.

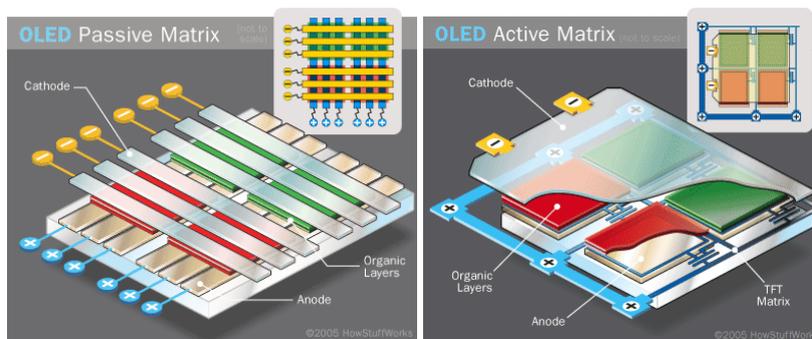


Figure I-12 : Structure schématique représentant les écrans OLED top-emission à matrice passive et active ⁴¹.

▪ Écran à matrice passive

Principalement intégrée dans les dispositifs bas coût et de faible complexité, cette technologie présente une structure simple : les pixels sont déposés à l'intersection entre les lignes de cathode et les colonnes d'anode. L'adressage d'un unique pixel demandant simplement l'activation en X et en Y de la ligne et de la colonne correspondantes. Un contrôleur externe fournit l'ensemble des alimentations et la commande de synchronisation. Pour former une image, les lignes sont activées ponctuellement et successivement par balayage pendant un temps très court (1/50, 1/60 s) alors que les données de courant sont appliquées à l'ensemble des colonnes.

Dû à l'activation complète des lignes et des pixels en série, le courant nécessaire au fonctionnement est élevé. Chaque pixel doit être adressé par un courant N fois supérieur au courant nécessaire pour un unique pixel, avec N représentant le nombre de pixels par ligne. Les colonnes d'anodes transparentes provoquent de nombreuses pertes ohmiques dues à la résistivité intrinsèque des matériaux, ce qui peut altérer l'uniformité de l'image. Les écrans PMOLED sont le plus souvent limités à 3'' en plus d'être limités en résolution.

Pour de fortes intensités de courant, la dégradation des structures OLED est rapide, ce qui réduit la durée de vie du dispositif. Pour cette raison, le nombre de lignes est le plus souvent limité à une centaine, pour un maximum de 10 000 cd/m² par pixel. Ces dispositifs sont cependant suffisants pour des applications comme des bracelets de fitness ou des lecteurs mp3.

▪ Écran à matrice active

Afin d'obtenir une image haute définition tout en limitant la consommation de l'écran, il est nécessaire d'utiliser une matrice dite active. Cette technologie est principalement utilisée pour les applications nécessitant une grande surface et une excellente résolution (smartphone, télévision...). Des systèmes flexibles sont déjà commercialisés en grande quantité par les principaux acteurs du marché. Plusieurs groupes travaillent également sur des dispositifs transparents.

Chaque pixel est adressé par un circuit individuel contenant plusieurs transistors (un seul pour les écrans LCDs). Chaque pixel peut fonctionner dans des conditions proches de ses performances optimales d'efficacité. Les courants traversants sont beaucoup plus faibles, ce qui permet de limiter les phénomènes de dégradation. La consommation électrique est également plus faible que dans les technologies LEDs et LCDs. Le premier transistor permet de donner la consigne en tension ; le second, associé à une capacité, permet de maintenir l'état d'adressage du pixel pendant toute la durée du balayage. Lors de l'affichage d'une image, chaque ligne reste activée jusqu'au nouveau balayage. Celui-ci peut ainsi être rapide. De plus, associé à la vitesse de réactivité des matériaux émissifs, le taux de rafraîchissement devient plus intéressant que pour les technologies concurrentes.

iii. Modulation de la couleur

Si les premières OLEDs furent étudiées et commercialisées dans une version monochrome, le design s'est rapidement orienté en direction de la lumière blanche, notamment pour répondre aux applications pour l'éclairage. Comme vu précédemment, le spectre chromatique de la lumière extraite de l'OLED dépend du spectre intrinsèque des matériaux émetteurs, mais aussi du design de la cavité optique. La couleur native de l'OLED peut ensuite être modulée à l'échelon du packaging avec l'utilisation de filtres ou de convertisseurs (Figure I-13).

Pour de nombreuses applications et en particulier pour l'affichage, il est intéressant de pouvoir moduler la couleur dans le temps : une couleur (RVB) est attribuée pour chaque pixel, qui est activé en fonction des besoins. Il existe trois grandes familles de design⁴² : une base blanche pouvant être modulée par des filtres, une base bleue modulée par des convertisseurs et une pixellisation directement colorée de la surface.

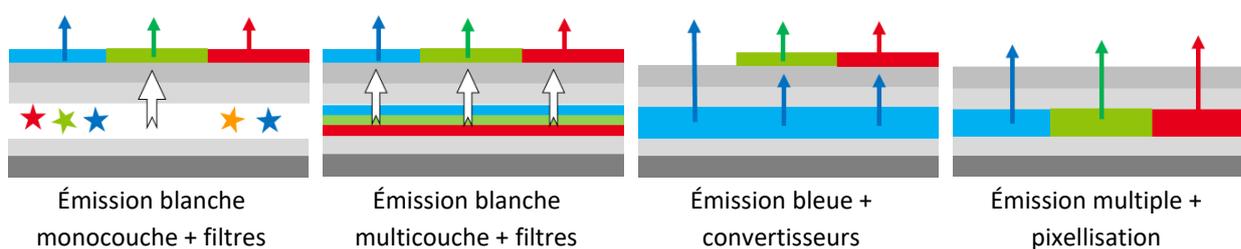


Figure I-13 : Méthodes de génération de couleur avec pixellisation de la surface des OLEDs.

▪ À partir d'une émission blanche

Bien que particulièrement flexible et presque illimité, le design moléculaire des matériaux émissifs ne permet que très difficilement de couvrir parfaitement le spectre de couleur et d'obtenir une lumière blanche à partir d'un seul SCO. Historiquement, des matériaux émettant à différentes longueurs d'onde furent rapidement combinés pour obtenir une couleur d'émission contrôlée, d'abord en mélange, puis la première structure SM-OLED multicouche blanche fut présentée par Kido *et al.*⁴³ en 1995 et l'équivalent P-OLED blanche en 1999 par Wang *et al.*⁴⁴. Dans le cas d'une monocouche émettant dans le blanc, il est possible d'utiliser un émetteur au spectre large ou de mélanger plusieurs émetteurs complémentaires (rouge-vert-bleu, bleu-orange, etc.). Un unique dépôt est nécessaire, ce qui limite les coûts de production et augmente le rendement. Cependant, ces matériaux nécessitent la plupart du temps un design moléculaire délicat.

Une émission blanche peut également être obtenue à partir de plusieurs couches émissives complémentaires empilées. Cette option nécessite de choisir un lot de matériaux optiquement compatibles, sans design chimique particulier, mais complique le design électrique de la structure et multiplie les dépôts. Dans la lignée du multicouche, la dernière génération concerne le développement d'OLED « tandem », c'est-à-dire de structures multicouches où des OLEDs monochromes complémentaires sont montées en série. Les tandems ont permis d'obtenir des efficacités supérieures aux structures classiques tout en assurant une meilleure durabilité électrique de l'empilement.

Afin d'obtenir une émission contrôlable RVB, des filtres colorés sont appliqués sur les pixels. La pureté de la couleur et le contraste dépendent des matériaux utilisés. Chaque filtre absorbe le surplus d'émission du spectre blanc et transmet la couleur correspondance. La luminance initiale étant très atténuée par cette méthode ($\approx 70\%$), le dispositif doit fonctionner à forte injection de charge pour compenser, ce qui limite la durée de vie.

- **À partir d'une base monochrome bleue**

Une alternative consiste à utiliser une base bleue convertie par la suite en lumière blanche. Basée sur un monoémetteur, la couleur évolue très peu au cours du vieillissement, car il n'y a pas de vieillissement différentiel des couleurs. Le design de la structure est simple et la fabrication aisée. Cependant, les émetteurs bleus présentent actuellement une durée de vie bien plus courte que les autres et l'efficacité de conversion des matériaux est encore limitée. Dans le cas d'une émission RVB, les convertisseurs sont pixélisés sur la surface sauf sur les unités bleues. Les matériaux de conversion absorbent la lumière bleue et réémettent dans le vert et dans le rouge. Contrairement aux filtres qui créent la couleur par élimination une partie du spectre et donc absorbent fortement la lumière, les convertisseurs modulent simplement la fréquence ; la luminance est théoriquement bien moins amortie avec cette méthode.

- **Pixellisation de la surface**

La dernière solution consiste à pixéliser la surface avec plusieurs zones émissives complémentaires en couleur, soit en déposant plusieurs matériaux colorés, soit en modulant la cavité de l'OLED. L'avantage principal est que chaque couleur peut ainsi être contrôlée directement, sans filtres ou convertisseurs. Les pixels peuvent être utilisés suivant leur point de fonctionnement électrique idéal, ce qui limite le vieillissement. Cette méthode offre plus de liberté sur le design de la couleur. Cependant, elle complexifie nettement la fabrication concernant le nombre d'étapes et la difficulté d'alignement. La taille des pixels est limitée par la résolution des méthodes de dépôt des couches. Cette option n'est pas adaptée pour des applications dans le domaine de l'éclairage.

I.3 STABILITE ET DEGRADATION

Comme tout objet, les dispositifs en électronique organiques présentent une durée de vie propre, et leurs propriétés électriques et optiques peuvent évoluer au fil du temps d'utilisation. La dégradation d'un dispositif est caractérisée par l'évolution d'au moins une des caractéristiques électrooptiques au cours du vieillissement, souvent associée à une perte locale d'homogénéité. H. Aziz *et al.*⁴⁵ ont décrit trois modes principaux de défaillance. Le premier concerne la dégradation intrinsèque, provoquant une baisse régulière de luminance au cours du temps. Le second correspond à une soudaine extinction du dispositif, souvent provoquée par une perte de contact ou un court-circuit. Enfin, le dernier est relié aux dégradations extrinsèques, dues à des paramètres environnementaux et principalement le contact de l'eau et de l'oxygène.

Cette partie vise à passer en revue les nombreux paramètres internes et externes pouvant moduler le temps d'utilisation de l'objet et à aborder les solutions techniques mises en œuvre permettant d'optimiser la durée de vie.

I.3.1 Vieillesse intrinsèque

En fonctionnement, l'OLED est soumise à un vieillissement dit intrinsèque, caractéristique des matériaux et de la structure et par définition complètement indépendant des conditions extérieures. Il se traduit par une variation au cours du temps de fonctionnement des caractéristiques électrooptiques (courant, tension, luminance et couleur). Cette évolution est homogène sur l'OLED et principalement causée par le stress électrique.

En considérant que le rendement externe correspondant à l'extraction lumineuse n'a pas évolué, les phénomènes sont donc reliés à un impact sur le rendement interne²⁵. Il s'agit donc d'un problème d'injection et de transport, possiblement associé à un souci de recombinaison des charges et de génération des photons (voir Figure I-6, p19).

i. Formation de pièges et accumulation de charges

Dans les SCOs, les porteurs de charge migrent en se déplaçant entre les molécules et le long des chaînes de conjugaisons. Cependant, certains états délocalisés peuvent se transformer en pièges en fonction de la température et de la balance électron-trou du milieu. Ces pièges sont dits massifs et liés à de nombreux phénomènes d'extinction de la luminescence. En effet, plus longtemps une charge est bloquée dans un piège, plus elle a de possibilités de se recombiner de manière non radiative et de diminuer le rendement de luminescence. Par ailleurs, ces pièges une fois remplis provoquent une baisse globale de la mobilité des porteurs dans les matériaux et diminuent encore le rendement.

Kondakov *et al.*⁴⁶ ont décrit l'influence des accumulations d'électrons sur la décroissance de la luminescence des OLEDs. Ils ont détecté que les électrons peuvent s'accumuler dans la zone émissive. Malgré tout, la nature des pièges n'est pas bien identifiée. Un électron piégé peut ensuite potentiellement capter un trou et provoquer sa perte par désexcitation non radiative ou alors le piège peut provoquer un transfert et récupérer l'énergie d'une molécule émettrice.

Un second modèle décrit par la même équipe⁴⁷ attribue l'extinction régulière de la luminescence de l'OLED à l'accumulation de charges positives à l'interface entre la couche émissive et l'HTL. Les trous sont piégés aux niveaux de défauts et d'inhomogénéité. Le phénomène n'est pas relié à la nature des matériaux émissifs ni au voltage appliqué. Deux mécanismes furent envisagés : un lien direct entre la

diminution de la luminescence et le piège des trous ou un mécanisme plus complexe basé sur la dégradation chimique des matériaux provoquée par l'accumulation des charges.

ii. Dégradation chimique intrinsèque

Une part importante de la dégradation intrinsèque provient de l'évolution de la structure chimique des matériaux constitutifs de l'empilement OLED. Chaque matériau peut posséder son évolution propre, dépendant également de son environnement, il est donc compliqué de traduire ces phénomènes suivant des modèles généraux. Cependant, quelques conclusions ont été émises à partir de la comparaison intensive de systèmes utilisant les mêmes matériaux.

▪ Réactivité chimique des SCOs

En passant par l'état excité, un certain nombre de matériaux organiques se dissocient spontanément de manière homolytique ou hétérolytique, en formant respectivement des espèces radicalaires ou des espèces ioniques. Les sous-produits de cette réaction peuvent à leur tour réagir avec leur environnement et engendrer la poursuite des dégradations. De manière générale, ils agissent essentiellement comme des pièges ou participent à l'extinction de la luminescence par dégradation des matériaux émissifs.

Le Tris(8-hydroxyquinoléine) aluminium, autrement appelé Alq₃ et ses dérivés constituent une gamme de matériaux largement utilisés en électronique organique. Dans les OLEDs, il peut être intégré en tant que matériau émissif ou plus récemment en tant que couche de transport d'électron. Dans les OSCs, il est utilisé comme dopant ou couche active. Le modèle d'instabilité cationique⁴⁶ est appliqué aux OLEDs utilisant l'Alq₃ comme couche active. La dégradation de la luminescence est attribuée au fait que les cations dérivés de ce matériau sont instables et que les sous-produits de dégradation agissent comme des pièges et provoquent l'extinction de la luminescence. Cette dégradation est principalement encouragée par l'injection de trous dans le matériau et prend principalement place à l'interface avec la couche HTL, mais peut également être enclenchée par les électrons et l'exposition à la lumière. Ce modèle explique l'augmentation de la stabilité de ce type d'OLEDs pour toutes les optimisations visant à équilibrer l'injection électron-trou. Premièrement en intégrant une couche HTL à l'interface ou en mélange avec la couche active dans la structure. L'excès de trous injecté est confiné dans la couche HTL au lieu de participer à la dégradation de l'Alq₃. De la même manière, il est possible d'augmenter la stabilité globale en utilisant des cathodes à faible travail de sortie. Ainsi l'injection d'électron est favorisée et réduit la quantité de trous dans la couche et donc la source de dégradation.

De nombreuses dégradations provenant de l'instabilité même des matériaux émissifs ont été observées dans différentes structures, depuis les dérivés du carbazole aux dérivés de l'anthracène en passant par les complexes organométalliques. Une longue et complète publication de Scholz *et al.*⁴⁸ reprend en détail les mécanismes de dégradations spécifiques.

▪ Stabilité thermique des matériaux et structures

La morphologie et la cristallinité jouent également un rôle important sur les propriétés électrooptiques. Pour contrer les effets d'un éventuel changement de configuration lors du fonctionnement de l'OLED, la recherche s'est longtemps concentrée sur des polymères et petites molécules présentant des températures de transition vitreuse (T_g) élevées. L'objectif de ces travaux fut de limiter les délaminations aux interfaces et/ou l'augmentation de rugosité provoquée par des transitions de morphologie. Il fut cependant rapidement prouvé que l'augmentation de la T_g ne présente aucune corrélation avec la durée de vie des dispositifs en température ambiante⁴⁹, tant que ce paramètre n'est pas dépassé. Des matériaux possédant une haute T_g ne sont donc nécessaires que

pour des dispositifs visant un point de fonctionnement à haute température dans une utilisation normale.

Malgré tout, les températures des dispositifs peuvent vite s'élever dans un usage en forte tension. La stabilité thermique de l'ensemble de la structure doit être considérée en fonction de la gamme de fonctionnement ⁵⁰. Même si le changement de cristallinité du matériau ne jouerait en soi qu'un rôle mineur, une dégradation de la structure peut intervenir à cause des différences de coefficients de dilatation thermique. Les comportements variables en température peuvent créer des zones de délaminations ou de rupture au sein des matériaux ou aux interfaces ⁵¹. La structure ainsi que l'évacuation de la chaleur créée lors du fonctionnement sont à anticiper. À ce titre, les méthodes de fabrication sur un substrat métallique, tel que le silicium, permettent d'adresser ces problématiques, bien qu'ils contraignent le design à la fabrication de dispositifs *top-emission*.

iii. Diffusion et électromigration d'espèces

En fonctionnement, la diminution de la luminance en courant constant est le plus souvent associée à une augmentation de la tension ou dans de plus rares cas une baisse. De nombreux métaux sont sensibles au potentiel électrique appliqué dans la structure OLED et migrent lors de la mise en fonctionnement. Ce phénomène peut également s'ajouter à une mobilité naturelle des espèces dans leur milieu. Les mécanismes de migrations sont influencés par la température, le gradient de tension et la distance entre les électrodes et peuvent être amplifiés par des conditions extérieures comme l'humidité.

Très rapidement après la fabrication des premiers dispositifs, une migration d'indium provenant de l'anode ITO fut observée. Shen *et al.* ⁵² ont attribué ce phénomène à l'électromigration d'espèces ioniques, provenant des électrodes ou d'impuretés, dans les couches organiques. Ils ont notamment étudié l'indium, l'étain et le magnésium. D'après leur modèle, ces espèces piègent la recombinaison des charges et éteignent par conséquent la luminance globale. L'augmentation de la tension est attribuée aux interactions entre les électrons injectés et les charges présentes. Ce phénomène peut expliquer la perte initiale rapide de luminance, cependant il n'a qu'un effet limité sur l'évolution au long terme (> 100 h). En effet, il fut démontré que la vitesse de dégradation ne changeait pas entre un courant appliqué continu et alternatif, donc respectivement pour un système provoquant ou non la migration d'ions ⁵³.

La diffusion d'indium à partir des électrodes en ITO a été particulièrement étudiée en relation au modèle ⁵⁴ proposé par Lee *et al.* Des couches d'interface immobilisant les ions indium associés à des traitements de surface adaptés ont permis d'augmenter la durée de vie des dispositifs. La migration d'autres métaux comme le lithium ⁵⁵ ou l'argent ⁵⁶ a également été étudiée. L'influence des migrations de ces espèces ainsi que les moyens de les prévenir sont encore très discutés dans la littérature ⁴⁶.

La diffusion d'espèce ionique provenant des couches d'oxyde n'est pas le seul vecteur de dégradation, car ces matériaux encouragent également la migration d'oxygène. Dans le cas de l'ITO, ce phénomène ⁵⁷ est même plus problématique que la migration de l'étain, car il provoque une diminution du travail de sortie. Une solution peut cependant être trouvée en insérant une couche d'interface entre les matériaux d'électrode et les couches organiques dans le but d'augmenter l'injection. Le PEDOT:PSS a été beaucoup étudié en ce sens. Ces matériaux n'ont donc pas pour unique but d'optimiser électriquement la structure, ils augmentent également la durée de vie des dispositifs.

iv. Bilan : vieillissement intrinsèque

Dans l'état actuel des connaissances et au vu de la diversité des matériaux, des structures OLEDs et de leurs points de fonctionnement, il est impossible de déterminer un modèle général expliquant toutes les dégradations intrinsèques. Certains modèles sont reliés à des matériaux spécifiques (ex. : le modèle d'instabilité cationique de l' Alq_3) ou au fonctionnement général de la structure (ex. : migration d'espèces, surinjection de trous). Les phénomènes peuvent également influencer le vieillissement suivant différentes échelles de temps. Certains ont également été observés comme étant partiellement réversibles, par exemple la redistribution des ions ou des porteurs de charges lors d'un fonctionnement en inverse.

Pour l'instant, aucun modèle parfait décrivant la dégradation intrinsèque n'est proposé. L'absence de compréhension de ces mécanismes n'est cependant plus problématique pour anticiper l'exploitation commerciale, car la durée de vie des dispositifs complets peut être évaluée puis extrapolée par des tests de vieillissements accélérés.

1.3.2 Dégradations extrinsèques

Le vieillissement intrinsèque est lié aux matériaux pour une structure donnée, cependant des paramètres extérieurs peuvent perturber et réduire la durée théorique d'utilisation. On parle ici de stabilité en stockage et de vieillissement extrinsèque. Les facteurs enclenchant ces mécanismes sont également appelés « facteurs d'accélération ».

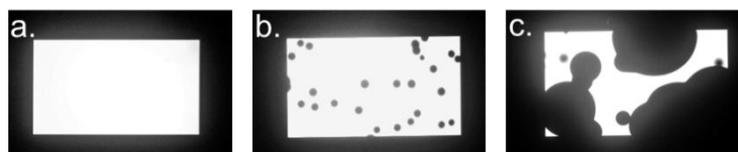


Figure I-14 : Impact de la progression des dégradations extrinsèques sur la surface émissive d'OLEDs blanches développées au CEA-LETI.

Ce type de dégradation des OLEDs se caractérise principalement par l'apparition de zones non émissives sur la surface active des dispositifs (Figure I-14). La dégradation commence généralement par l'apparition de points circulaires noirs, autrement appelé « *dark spot* », se propageant par la suite au reste de la surface jusqu'à endommagement complet du dispositif. Le phénomène est en général amplifié lors du fonctionnement, donc soit relié à un mécanisme électrochimique, soit accéléré par la température.

Il existe deux causes principales sources reliées à l'apparition de points noirs : les défauts de structures et la sensibilité environnementale des matériaux constitutifs des OLEDs. Si la première peut être corrigée en travaillant sur les méthodes de fabrication, la seconde nécessite une architecture supplémentaire et l'intégration de couches dites d'encapsulation visant à protéger l'OLED de l'environnement extérieur. Le vieillissement d'une OLED sans défauts et parfaitement encapsulée correspond au vieillissement intrinsèque.

i. Contamination particulaire et défauts de structures

De nombreuses équipes ont observé que lors du vieillissement en stockage, les points noirs apparaissaient sur une OLED en certains points spécifiques et que leur nombre n'augmentait pas au cours du temps alors que leur diamètre grandissait. Cette observation a rapidement été reliée à la présence de points d'entrées spécifiques dans la structure, en majorité créés par l'influence des particules⁵⁸⁻⁶⁰.

Tout comme de nombreux systèmes en microélectronique, la contamination particulaire est donc la source principale de dégradation extrinsèque dans les OLEDs. On parle ici d'inhomogénéités plus grandes en taille que l'épaisseur des couches qui peuvent être apportées par trois moyens : particules ou aspérité initialement présente sur le substrat, particules libres déposées avec les matériaux de l'OLED et agrégats créés par un mauvais procédé ou des précurseurs mal dissouts lors du dépôt des couches de matériaux.

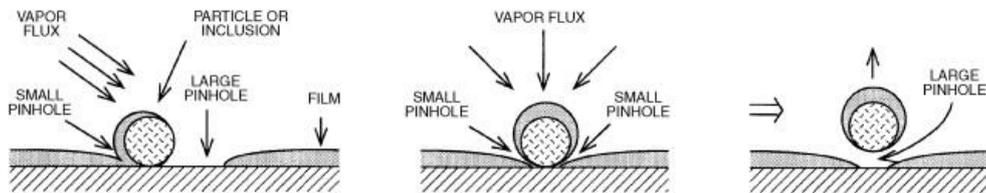


Figure I-15 : Impact de la contamination lors d'un dépôt en couche mince ⁶¹.

Les particules perturbent la fabrication de l'architecture OLED, engendrant des défauts de structure (Figure I-15). Lors des dépôts par évaporation les particules peuvent ombrer la surface et créer des manques et des variations d'épaisseur. Le plus souvent, ce type de défaut engendre des faux-contacts entre les électrodes. Dans le cas d'un agrégat ou d'une particule métallique, la particule peut directement être source de faux-contacts. Dans d'autres cas, les particules peuvent être englobées dans la structure et perturber la planéité des couches. Si elles viennent à se dégager, elles peuvent engendrer des ouvertures micrométriques, autrement appelées *pin-holes* ne créant pas de faux-contacts, mais laissant l'accès libre au milieu extérieur et aux dégradations environnementales.

Par ailleurs, les inhomogénéités peuvent être apportées par une rugosité importante du substrat ou des matériaux d'électrode. Afin de limiter la rugosité, les substrats sont soigneusement nettoyés et des couches d'interfaces planarisantes peuvent être utilisées, notamment dans le cas des dépôts sur substrat métalliques. Afin de limiter au possible le dépôt de contamination dans les dispositifs, les structures sont traitées en environnement contrôlé (boîte à gants filtrée, salle blanche, vide).

À une autre échelle, la contamination particulaire peut également être une gêne d'un point de vue optique. En surface des dispositifs, les poussières peuvent altérer la qualité de l'image. En particulier dans des dispositifs optiques si elles sont présentes dans le plan focal.

ii. Dégradation chimique extrinsèque

Dans la partie précédente, nous avons évoqué les évolutions chimiques intrinsèques apparaissant au sein des OLEDs : changement de morphologie, migration, réaction de dissociation. Cependant, les matériaux constitutifs des structures évoluent également lorsqu'ils sont en contact avec des éléments extérieurs et particulièrement l'eau et l'oxygène.

▪ Réactivité des matériaux métalliques

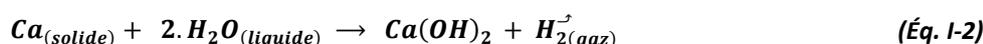
La plupart des matériaux métalliques (aluminium, calcium, argent, etc.) utilisés pour fabriquer les électrodes sont sensibles à l'humidité et à l'oxydation ^{62,63}. C'est en particulier le cas des matériaux de cathode présentant un faible travail de sortie. Même si la structure inverse a permis d'enfouir la cathode sous l'empilement OLED et d'améliorer la stabilité, cette astuce n'est pas suffisante pour protéger la totalité du dispositif.

Lors du fonctionnement et en cas de contact, l'eau réagit également avec la cathode par réaction d'oxydoréduction (Éq. I-1). Le potentiel redox de l'eau est de 0,82 V/ENH (en rapport à la référence de l'Électrode Normale à Hydrogène, ENH), par conséquent en considérant le potentiel électrique appliqué dans une OLED, la réaction est possible même en l'absence d'électrolyte.



L'hydrogène créé par cette réaction impacte considérablement la structure en créant des bulles et en forçant la délamination et la rupture à l'interface entre l'électrode et les matériaux organiques. L'adhésion entre ces matériaux étant en général faible, le mécanisme de rupture est aisé. Les contraintes et la déformation créent par la suite d'autres ruptures et donc d'autres points d'entrées de dégradation (Figure I-16).

Certains matériaux et notamment les alcalins peuvent également réagir directement avec l'eau et créer des sels hydratés ou des oxydes de métaux, c'est notamment le cas du calcium (Éq. I-2), du lithium, du magnésium, etc. Ce phénomène ne nécessite pas la mise en fonctionnement du dispositif pour être déclenché, cependant sa cinétique peut être accélérée par la température. Les sels peuvent ensuite amplifier la réaction d'hydrolyse en agissant comme des électrolytes et en sensibilisant la structure les intégrant.



Pour une dégradation liée à l'humidité, il est à noter que la création de points noirs est principalement reliée à la perte de contact électrique entre les matériaux organiques et l'électrode et non à la dégradation des matériaux organiques qui sont beaucoup moins sensibles à l'eau (sauf cas particulier). Dans ce cas, le point noir n'est observable qu'en électroluminescence et non en photoluminescence. De fait, il a été démontré qu'il est même possible de retirer l'électrode déficiente des zones non émissives pour en déposer une fraîche et de refaire fonctionner le dispositif²⁵.

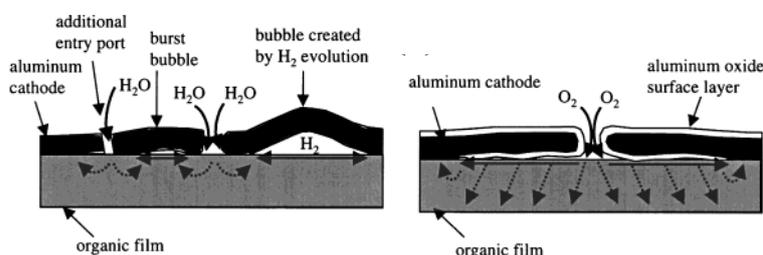
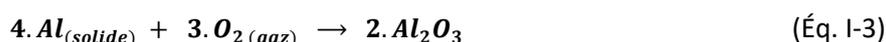


Figure I-16 : Dégradation d'une couche de cathode en aluminium par réaction avec l'eau (à gauche) et l'oxygène (à droite)⁶⁰.

Schaer *et al.*⁶⁰ ont expérimenté le vieillissement d'OLED dans une atmosphère de pur dioxygène. D'après leur étude, des points noirs peuvent apparaître en dehors de la période de fonctionnement à cause de la sensibilité à l'oxygène des métaux d'électrode utilisés. Ils ont également reporté que la croissance de ces défauts est directement reliée à l'ouverture du *pin-hole*. Contrairement aux autres défauts, ces points sont parfaitement circulaires. De nombreux métaux réagissent avec l'oxygène, l'exemple le plus couramment étudié concerne la réaction des électrodes en aluminium (Éq. I-3).



Lors du contact avec l'oxygène, une couche d'oxyde croit donc sur la surface du métal exposée. Or, le volume molaire de l'oxyde est supérieur à celle du métal source⁶⁰. Ce changement augmente les contraintes dans la structure et provoque le plus souvent la délamination de l'électrode des couches organiques, ce qui par conséquent permet la poursuite de la réaction d'oxydation le long de l'interface (Figure I-16). Dans le cas de petites ouvertures cependant, l'expansion de la matière lors de la création de l'oxyde peut permettre de cicatrifier le défaut.

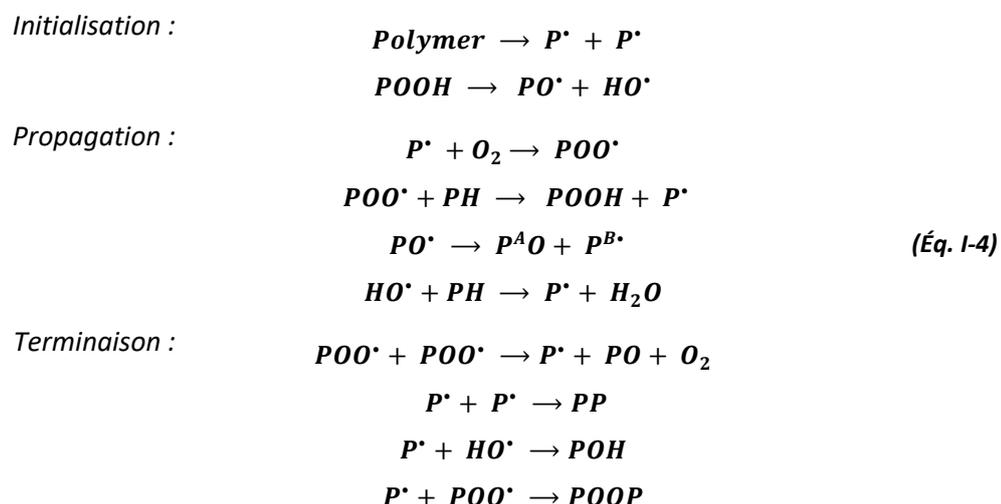
La cinétique des dégradations à l'eau et à l'oxygène dépend principalement des matériaux utilisés et de la taille des ouvertures dans la surface. L'aluminium est bien plus stable que les alcalins et est par conséquent préféré en surface des électrodes. Il est possible dans la structure d'utiliser une électrode multicouche combinant par exemple un dépôt alcalin comme le calcium protégé par un dépôt d'aluminium.

▪ Réactivité chimique des semi-conducteurs organiques

Du fait de la présence d'une liaison π , les alcènes (C=C) sont riches en électrons, ce qui favorise les réactions d'addition électrophiles, c'est-à-dire l'ajout d'un groupement supprimant la liaison π au profit de la formation de liaisons simples. Les matériaux sont donc sensibles à des composés présents dans l'atmosphère comme l'eau et le sulfure d'hydrogène. Ce qui nécessite de les travailler sous atmosphère inerte. Ils sont également sensibles aux dihalogènes (X_2), acides halogénés et hypohalogénés (HX, HOX) et peracides (RCO_3H). Pour ces derniers, le contact est théoriquement plus rare.

La sensibilité à l'eau de l'Alq₃ a été observée par Aziz *et al.*⁶⁴. L'hydratation de ce composé provoque un changement depuis une structure amorphe à une structure cristalline sous la forme d'agrégats. Ces domaines cristallins grandissent en taille au cours de l'exposition et peuvent éventuellement provoquer la délamination de l'électrode par soulèvement. La rupture de contact électrique provoque donc un point noir.

La faiblesse énergétique de la liaison π la rend également sensible aux réactions d'oxydation. On peut notamment citer la réaction d'ozonolyse enclenchée en présence d'oxygène par la lumière UV ou par un fort champ électrique. La photo-oxydation des SCOs particulièrement décrite dans la littérature pour les applications OPVs^{65,66}, mais concerne également les OLEDs⁶⁰. Cette réaction rompt la molécule, notamment au niveau des sites proches des liaisons π , les morceaux peuvent ensuite individuellement enclencher d'autres réactions radicalaires en chaîne.



La modification des SCOs impacte directement les propriétés électrooptiques de ces matériaux et peut également induire un changement de morphologie. Les points liés aux réactions d'oxydation des SCOs se distinguent nettement des ruptures de contacts créés par l'eau et l'oxydation des électrodes. D'une part, la cinétique des réactions d'oxydation est bien plus faible : jusqu'à trois ordres de grandeur⁶⁰. Ensuite, contrairement à l'oxydation des métaux qui peut être observée en stockage, le phénomène apparaît principalement lors de la mise en fonctionnement de l'OLED. Pour finir, la dégradation ne crée pas de rupture nette du mécanisme d'électroluminescence, car il n'y a pas de perte de contact. Le point noir prend plutôt la forme d'un dégradé de gris, parfaitement circulaire.

▪ Stabilité des oxydes

Comme vu précédemment, la présence d'eau dans la structure provoque de nombreux dégâts. Cette eau n'est cependant pas toujours apportée par le milieu extérieur par les inhomogénéités, mais peut être présente en interne à la structure et notamment, car adsorbée par des couches oxyde. C'est essentiellement un souci dans le cas des électrodes utilisant l'ITO.

De par leur nature hydrophile, les oxydes tendent à facilement adsorber l'humidité ambiante par chimie-sorption ou physisorption^{67,68}. Le plus souvent, une fine couche d'eau se forme en surface de la matière par interaction hydrogène. En pratique, la physisorption est réversible, un recuit thermique ou des traitements plasma permettent d'éliminer l'humidité.

iii. Courant de haute intensité

La formation de points noirs est également attribuée aux dégradations créées par un fort courant électrique. Les SCO semi-cristallins et amorphes sont comme la plupart des composés organiques : sensibles à la température et pouvant rapidement atteindre leur point de décomposition. Une défaillance critique des systèmes OLED peut ainsi survenir, notamment dans le cas d'un court-circuit. Ils sont principalement causés par des pin-holes dans le dépôt des couches organiques ou par des excroissances des électrodes.

D'après les travaux de Miho *et al.*⁶⁹ le court-circuit peut aussi avoir pour origine l'électromigration et l'accumulation d'espèces métalliques observée en vieillissement intrinsèque. Le passage du courant électrique à un endroit préférentiel (*Hot spot*) de la surface provoque la liquéfaction ou la décomposition des matériaux environnants ainsi qu'une perte globale et brutale de la luminance du système. La dégradation des matériaux organiques peut dégager du gaz, formant des cloques. Une cavité est donc souvent observée entre les couches organiques et l'électrode. Le contact est rompu localement, ce qui crée un point noir. Par la suite, la dégradation peut se poursuivre avec la pénétration d'eau et d'oxygène.

D'après d'autres études⁷⁰, le court-circuit peut être favorisé par une mauvaise distribution du courant sur la surface de l'OLED, notamment à cause des inhomogénéités de distance entre les électrodes dues à une rugosité de surface importante.

iv. Bilan : vieillissement extrinsèque

La stabilité des SCO concerne tous les dispositifs les intégrant, elle peut cependant prendre un impact plus ou moins important en fonction de l'application. Pour l'OPV, la sensibilité environnementale à l'oxygène, l'eau et à la lumière UV est logiquement très handicapante alors que dans le cas des TFTs et des OLEDs les réactions d'oxydation sont plus souvent négligeable en comparaison de l'impact de l'eau sur les mécanismes électriques.

L'apparition est dans la majorité des cas reliée à un défaut préexistant dans la structure qui est dû à la présence d'une particule ou d'une excroissance. Dans ce cas, différentes mesures de prévention permettent de limiter les dégradations. D'une part la décontamination de l'environnement de dépôt, afin d'éviter l'apport de particules extérieures pouvant altérer la structure. Le substrat doit également être nettoyé (décontamination, dégazage, traitement de surface). Dans certains cas, une couche supplémentaire intermédiaire peut limiter les rugosités. D'autre part, les matériaux doivent être purifiés et déposés dans des conditions évitant la formation d'agrégats : solvant permettant une bonne solubilité, procédé d'évaporation adapté, etc. Par ailleurs, la stabilité thermique des matériaux et le

point de fonctionnement électrique du système doivent être étudiés pour être ajustés à l'application afin d'éviter des dégradations liées à la cristallisation et à l'électromigration des espèces.

Les dégradations se poursuivent ensuite principalement par réaction avec la lumière, l'eau et l'oxygène. Le choix des matériaux n'annule pas, mais peut permettre de limiter le phénomène. En tant que matériaux d'électrode, les métaux alcalins réagissent plus fortement que d'autres éléments. En tant que SCO par exemple, le poly (phénylène vinylène) qui est également connu sous le nom commercial « Super Yellow » est dix fois plus réactif à l'humidité que l'Alq₃⁵⁰. Améliorer l'adhésion entre les couches permet aussi de limiter les problèmes en température et l'infiltration de gaz à l'interface décollant les électrodes.

Un point noir peut évidemment apparaître spontanément si l'eau et l'oxygène sont présents initialement dans le système, et ce malgré une bonne encapsulation et l'absence de défauts de structure. Les matériaux doivent donc être purifiés et manipulés dans un environnement inerte afin d'éviter toute adsorption. L'eau et les contaminants chimiques peuvent aussi provenir du substrat, et du circuit d'adressage. Il peut être nécessaire d'ajouter des étapes technologiques de recuit et de dégazages avant le dépôt des couches suivantes. Malgré tout, la structure parfaite n'existe pas. Afin de contrer l'infiltration de sources de dégradation, les surfaces sensibles doivent donc être protégées par des couches additionnelles, des couches d'encapsulation, et c'est ce que nous allons voir dans la suite.

I.4 PACKAGING DE PROTECTION

L'architecture d'encapsulation et de protection, autrement appelée « *packaging* », a pour but d'isoler le dispositif OLED de tout élément extérieur pouvant induire des dégradations. Au minimum on retrouvera une architecture visant à limiter l'infiltration de l'eau et de l'oxygène. Cependant, de manière générale, ces couches de passivation n'apportent aucune résistance mécanique à l'empilement. En fonction de l'application visée, elles pourront donc être complétées par des couches de protection limitant les dégradations liées aux chocs ou aux frottements. Enfin, il est possible d'ajouter des suppléments comme des couches anti-UV, antireflets, antibuées, anti-traces, etc. Certains dispositifs contiennent également des systèmes visant à évacuer la chaleur.

Cette partie vise à passer en revue les requis et les moyens mis en œuvre pour passiver et protéger les dispositifs OLEDs. La plupart de ces considérations sont également valables pour d'autres systèmes (OPV, OTFT, etc.).

I.4.1 Matériaux d'encapsulation barrière

Les vitesses de perméation décrites dans la littérature sont principalement celles du régime permanent (Figure I-17). Pour l'eau et l'oxygène, on parle respectivement de WVTR (*Water Vapor Transmission Rate*, $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$) et OTR (*Oxygen Transmission Rate*, $\text{cm}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$). Les performances en WVTR de la gamme haute barrière (HB) sont généralement comprises entre 10^{-5} et 10^{-3} $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$ et ultra haute barrière pour des valeurs inférieures à 10^{-5} $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$.

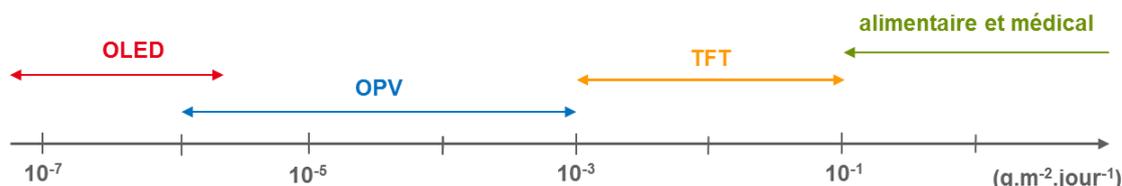


Figure I-17 : Niveau barrière à l'eau requis en fonction des applications ⁶⁰.

Les performances dépendent de l'application visée et des conditions d'utilisation. Pour l'application OLED, l'homogénéité de la surface d'émission est un facteur critique, les requis barrières sont plus importants que les technologies OPV. Avant de considérer comment bloquer l'infiltration de l'eau et de l'oxygène, il faut déjà comprendre comment ces espèces peuvent s'introduire dans la structure OLED.

i. Perméabilité des matériaux

Une membrane est une couche barrière physique, permettant le passage de matière d'une face à l'autre. Dans la plupart des cas, la membrane est dite sélective, c'est-à-dire que deux espèces n'auront pas la même facilité à traverser la membrane et pourront éventuellement être séparées. Le flux traversant est appelé perméant. La force motrice induisant le flux est soit liée à la gravité, soit le plus souvent à un déséquilibre chimique des deux côtés de la membrane induit par une différence de concentration du diffusant.

Gaz	He	O ₂	H ₂ O
Diamètre (nm)	0,20	0,32	0,33

Tableau I-1 : Diamètre moyen de différents gaz en fonction de leur nature chimique ⁷¹.

Dans le cas des matériaux organiques, les pores sont principalement engendrés par l'espace entre les chaînes provoquées par le mouvement brownien des polymères, autrement appelé volume libre. Une membrane est dite dense quand l'espace entre les constituants est inférieur à la taille de l'espèce traversante. Dans ce cas, un seul mécanisme, dit de dissolution-diffusion, permet de modéliser la perméabilité.

- **Perméabilité à travers une couche uniforme et dense**

Dans le cas d'une matière considérée comme dense, les molécules sont adsorbées sur la surface en amont puis dissoutes et diffusées dans le matériau avant d'être désorbées en aval. L'étape de dissolution-diffusion est la plus lente, donc impacte le plus sur la cinétique globale. L'interaction avec la matière est forte et la taille des pores très fine, il faut introduire la notion de solubilité (S) et de diffusivité (D). La perméabilité (P) d'un composé I dans un milieu donné est définie comme le produit de ces deux paramètres.

$$P_i = D_i \times S_i \quad (\text{Éq. I-5})$$

La solubilité est un paramètre thermodynamique, représentatif du nombre de molécules dissoutes dans la membrane dans des conditions d'équilibre chimique et influencé par la disponibilité des sites de sorption ainsi que par l'affinité chimique entre la phase gazeuse et la matière. La diffusivité, ou coefficient de diffusion, est un paramètre cinétique représentatif de la mobilité dans la matière et dépendant donc de la taille des molécules et du volume dynamique disponible. En température, ce coefficient évolue suivant une loi d'Arrhenius et le phénomène nécessite une énergie d'activation minimale.

La perméabilité des molécules dans les couches vitreuses (ex : silice massique) et métalliques est extrêmement limitée, principalement à cause de la taille des espèces par rapport au réseau et parce que les molécules sont engagées dans des sites spécifiques et doivent franchir une barrière énergétique importante pour chaque mouvement⁷¹. En pratique, aucune couche d'oxyde n'est parfaitement uniforme. Des inhomogénéités sont créées dans les structures par la présence de micro- (>1 nm) et nano- défauts (0,3-1 nm) : grains cristallisés, fissures, etc. Le phénomène de perméation dans la masse est négligeable et la perméation a principalement lieu à travers les défauts de structure des couches.

Au contraire, la perméabilité dans les matériaux polymères est bien plus aisée. Les molécules se placent dans le volume libre des chaînes polymères⁷². Cependant, le coefficient de diffusion varie en fonction du polymère et de sa morphologie. Dans le cas d'un polymère semi-cristallin, l'orientation, le nombre et la taille des domaines cristallisés, plus denses, influencent les mécanismes de perméation à la manière d'un polymère nanocomposite. Les semi-cristallins (PET, HDPE, EVOH, etc.) sont donc beaucoup utilisés en tant que matériaux barrières même si individuellement ils sont insuffisants pour les requis OLEDs.

- **Cas pratique : présence de défauts et évolutions**

En pratique, les membranes sont rarement parfaites et uniformes et contiennent des chemins de perméation favorisés sous la forme de porosité, fissures, défauts macroscopiques, etc. La taille, la nature chimique de l'interface et la géométrie des défauts peuvent être corrélées avec la perméabilité de la couche de matériau.

De nombreux modèles permettent de décrire la diffusion dans une matière dite poreuse⁷³. Certains considèrent des tailles de pores grandes ou intermédiaires comme respectivement les modèles de Hagen-Poiseuille et de Knudsen. Dans ces cas-là, les molécules interagissent peu avec la surface et

migrent par rebond. Pour des tailles plus fines, le modèle de diffusion de surface est appliqué. Dans ce cas, associée à un diamètre de pore réduit, la vitesse des molécules n'est pas suffisante pour les arracher à l'interaction de surface. Les espèces se déplacent en bond, d'un site de sorption à l'autre. Le mécanisme est très proche de la perméation à travers un matériau dense.

Les défauts de structures des couches peuvent avoir de nombreuses origines. Une couche fine ($<1 \mu\text{m}$) d'oxyde dense peut être créée soit par voie liquide (synthèse sol-gel, voir chap. 2), soit en phase vapeur (PECVD, ALD, PVD). La structure de l'oxyde est le plus souvent imparfaite et contient des manques dans l'épaisseur. La matière étant le plus souvent en contrainte, ce stress évolue principalement en fissuration ou en affaissement. Pour la voie liquide, plusieurs stratégies sont envisageables pour limiter ces effets et feront l'objet du prochain chapitre. En phase vapeur, la croissance de la couche lors du dépôt peut être gênée par la qualité et l'état de surface du substrat et dépend de la vitesse et de la température. Plus la température est basse et la vitesse rapide, plus la couche sera inhomogène. Il existe une épaisseur critique⁷⁴ pour laquelle les propriétés barrières d'une couche mince d'oxyde sont optimisées. Au-delà de cette épaisseur ($< 100 \text{ nm}$), les défauts structuraux influencent négativement les propriétés des matériaux. Une couche fine ne se comporte pas comme son équivalent massique. Du fait de leur nature chimique, les polymères sont moins fragiles et supportent mieux les déformations induites par les méthodes de procédé et de dépôts. Il est possible de travailler avec des couches plus épaisses et plus uniformes. Malgré tout, les propriétés barrières d'une couche polymère parfaite restent bien inférieures à son équivalent oxyde.

▪ Perméabilité des matériaux composites

Une synergie des structures polymères homogènes mais perméables et des structures inorganiques denses mais imparfaites peut s'effectuer de deux manières : en superposant les deux matières, ce qui sera abordé par la suite, ou par mélange avec création d'un matériau composite organique-inorganique. Dans ce second cas, et pour des applications barrières, des domaines inorganiques nanométriques sont dispersés dans une matrice polymère hôte.

La littérature est extrêmement riche en étude sur les propriétés barrières des nano composites. L'état de l'art complet le plus récent a été publié par Wolf *et al.*⁷⁵ et compare les résultats de plus de mille publications portant sur des systèmes variés, incluant nanoparticules, nanofibres, nanofeuillets, etc. Les données furent analysées en triant les résultats par géométrie de particules, fraction volumique et traitements de surface effectués. En fonction du système étudié, de la nature chimique et de la morphologie du composite, certains phénomènes compétitifs peuvent influencer positivement et négativement les propriétés barrières et limiter l'aspect prédictif.

L'explication la plus partagée concernant les propriétés barrières accrues des nanocomposites repose sur l'idée d'augmentation du chemin de perméation, aussi appelé « effet de tortuosité » (Figure I-18). Les domaines inorganiques agissent comme des obstacles imperméables et forcent le gaz à contourner les inclusions. Le chemin de perméation est plus tortueux, l'établissement du flux de perméation est ralenti.

La tortuosité est influencée par l'aspect et l'orientation des particules en fonction du flux, mais aussi par la fraction volumique dans la matrice. Le facteur de forme est un paramètre caractérisant la géométrie d'une particule par le ratio de la plus grande largeur par la plus fine. Égal à l'unité pour une sphère il peut atteindre plusieurs centaines pour les nanofeuillets (objet 2D). Un haut facteur de forme est préférable pour augmenter la longueur du chemin de diffusion. Cependant, ce type d'inclusion est difficile à intégrer dans l'épaisseur de la couche composite et encore plus à aligner parallèlement au flux. L'aspect obtenu *in-situ* peut fortement varier et dépend intimement de la méthode de formulation et de dépôt. Une trop forte concentration d'inclusions mal contrôlée peut également

provoquer des agglomérations, vides ou défauts structuraux perturbant les propriétés barrières. Cependant, ce paramètre ne suffit pas à expliquer les performances et dans certains systèmes d'autres effets doivent être pris en considération.

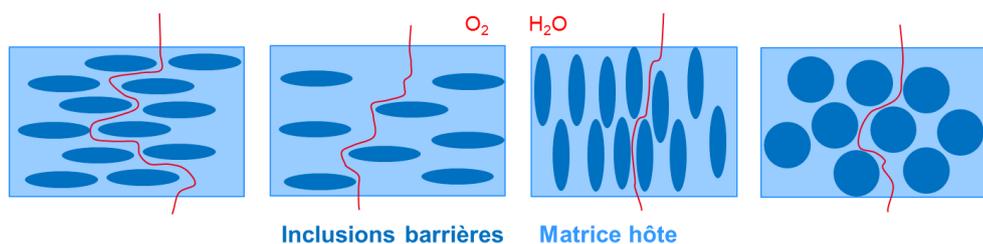


Figure I-18 : Perméation à travers différents matériaux nanocomposites. Influence de la forme, taille, dispersion des inclusions.

L'incorporation d'inclusion tend à impacter la matrice polymère hôte en limitant le mouvement thermique des chaînes et en influençant leur organisation, voire leur croissance. Dans certains cas, l'impact sur les propriétés barrières est positif. Premièrement, on peut observer une réduction du volume mort entre les chaînes polymères par confinement. La matrice est plus dense, le mouvement brownien est limité, la matière devient un peu moins perméable. Par ailleurs, le taux de cristallinité du polymère peut augmenter créant d'autres domaines denses limitant la perméation. À l'inverse, l'impact peut être négatif. Les inclusions peuvent au contraire limiter la croissance et l'arrangement libre des chaînes polymères et ainsi augmenter le volume mort. Si la mobilité des chaînes est réduite, le taux de cristallinité peut également chuter. Un optimum peut souvent être observé pour un type d'inclusion et un type d'hôte donné. Les mécanismes sont difficiles à prévoir.

Enfin, le dernier phénomène observable concerne la modification des sites de sorption. Ce paramètre est en particulier impactant pour la perméation de la vapeur d'eau, qui interagit souvent avec les chaînes polymères par interaction hydrogène. Si le nombre de sites favorable est restreint, la perméabilité du matériau est diminuée. Cette évolution est observée dans le cas d'une modification de surface covalente des particules pour augmenter la compatibilité entre les deux phases. Les sites spécifiques de la matrice hôtes pouvant polymériser avec la surface, ils ne sont plus disponibles. À l'inverse également, certaines inclusions peuvent créer les sites de sorptions. Ce phénomène a été notamment observé face à l'eau et l'oxygène pour des nanoparticules hydrophiles (ex : silice et silicate, fibres de cellulose, etc.). Dans certaines études cependant, ces phénomènes sont restés des hypothèses et n'ont pas été confirmés.

Contrairement aux couches de dépôts inorganiques pouvant proposer de très bonnes qualités barrières, les matériaux nanocomposites ne descendent pas en dessous de 10^{-1} g.m⁻².jour⁻¹, même si ces valeurs sont elles-mêmes bien inférieures aux couches purement organiques et très dépendantes des matériaux et des structures.

ii. L'architecture multicouche

Comme vu précédemment, tous les matériaux, subissent d'une manière ou d'une autre des dégradations liées à leur environnement (abrasion, chimie, lumière, température, etc.). Les matériaux utilisés en tant que membrane barrière ne font pas exception. Bien entendu, ces phénomènes sont liés à des mécanismes variables et peuvent s'étaler sur différentes échelles de temps. Les matériaux barrières peuvent évoluer, développer des défauts et perdre leur qualité. La cinétique est à prendre en compte.

En pratique, les meilleures performances pour une unique couche d'encapsulation homogène ou composite sont donc très inférieures aux requis barrières nécessaires pour protéger une OLED.

Logiquement, des structures multicouches virent le jour, alternant différents dépôts en couches minces de différents matériaux^{76,77}. Les empilements les plus simples et les plus durables sont développés sur une alternance organique-inorganique^{78,79}. Le succès de ces structures réside dans l'association de couches complémentaires : les premières, fabriquées à partir de dépôts couche mince inorganique apportent les propriétés barrières, les secondes, principalement organiques, ont pour objectif de permettre une croissance optimale des couches barrières et de découpler les défauts entre deux couches successives (Figure I-19).

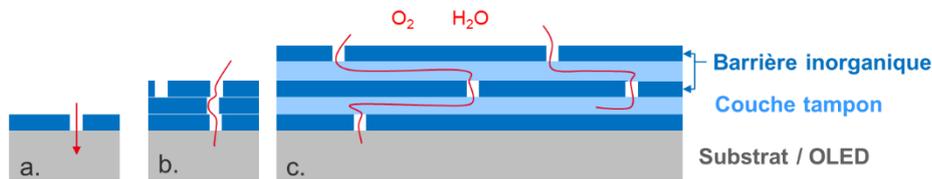


Figure I-19 : Perméation au travers des défauts de : (a) une monocouche barrière, (b) une multicouche avec répercussions des défauts et (c) une structure d'encapsulation multicouche optimisée.

Comme vu précédemment, les dépôts inorganiques sont denses et barrières, mais les empiler ne suffit pas, car les défauts se répercuteraient d'une épaisseur à la suivante. La couche d'interface organique, bien que ne présentant aucune propriété barrière, aplanit la surface en englobant les défauts et permet une bonne croissance de la couche inorganique suivante. Cette couche agit également en tant que tampon mécanique et réduit le stress de contrainte interne. Cette structure permet ainsi de séparer les défauts ponctuels, le chemin de diffusion des molécules de perméat est augmenté. Ces sources de dégradations mettent donc plus de temps à rentrer dans la structure et à l'endommager : le régime permanent est atteint plus difficilement. Ce procédé a été commercialisé par la société Vitex, appartenant maintenant à Samsung, sous le nom de structure Barix®. Au sein du CEA-LETI, une architecture similaire bien que plus fine en épaisseur a également été développée et sera détaillée par la suite⁷⁸.

Les propriétés barrières d'une telle architecture reposent sur plusieurs paramètres : le nombre de paires (aussi appelées « dyades »), la qualité et donc le nombre de défauts des couches barrières et enfin la perméabilité de la couche polymère.

▪ Amélioration du dépôt inorganique : dépôt ALD

Il existe deux méthodes de dépôts inorganiques en couche mince : PVD (*Physical Vapor Déposition*) principalement utilisé pour les métaux et CVD (*Chemical Vapor Déposition*) pour les oxydes. Dans ce dernier cas, le PECVD (*Plasma-Enhanced CVD*) permet des dépôts en basse température compatible avec les OLEDs. Malgré tout, les meilleures propriétés barrières sont obtenues par une sous-catégorie de la gamme CVD : les dépôts en couche atomique ALD (*Atomic Layer Déposition*). Les précurseurs sont envoyés individuellement par pulse dans le réacteur. Les deux réactifs s'absorbent successivement sur la surface de l'échantillon et réagissent en formant une monocouche d'atomes. Entre chaque pulse, l'excès non adsorbé et les produits de réaction sont évacués. Le cycle est répété jusqu'à obtention de l'épaisseur voulue. La qualité de la couche dépend du nombre de sites d'absorption et donc de l'état de surface, de la stabilité des composés et de la qualité de la purge. Cette méthode est beaucoup utilisée pour des dépôts d'alumine (Al_2O_3), car sa fenêtre de procédé varie entre l'ambiante et 300 °C, ce qui la rend parfaitement compatible avec de nombreux substrats.

En théorie, une seule couche ALD parfaite serait suffisante pour assurer l'encapsulation des dispositifs. En pratique, la contamination particulière induit toujours un nombre minimal de défauts. Les résultats montrés dans la littérature sont très disparates cependant des valeurs allant jusqu'à 10^{-5}

$\text{g.cm}^{-2}.\text{jours}^{-1}$ ont tout de même été obtenues (Tableau I-2). Le dernier état de l'art reprenant les encapsulations multibarrières basées sur des dépôts ALD a été rédigé par Lee et al.⁸⁰.

Matériau	Méthode de dépôt	Épaisseur (nm)	WVTR ($\text{g.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$)
Al_2O_3	CVD	100	0,1
Al_2O_3	ALD-CVD	25	$1,7 \cdot 10^{-5}$
Capot de verre avec joint de colle époxy			$6,4 \cdot 10^{-5}$

Tableau I-2 : Comparaison par la méthode du test au calcium optique (38 °C et 85 %HR) de l'encapsulation capot avec deux encapsulations Al_2O_3 déposées par CVD⁸¹.

▪ **Amélioration des couches barrières : épaisseur nanolaminée**

Certaines structures barrières sont basées sur un empilement totalement inorganique : SiO , SiO_x , SiN_x , AlO_x , AlO_xN_y , etc.⁸²⁻⁸⁵. Cette succession de couches est décrite dans la littérature sous le terme « nanolaminé » et principalement développée par des sociétés spécialisées (Veeco, Beneq, etc.)⁸⁶. Cette méthode permet d'augmenter l'épaisseur des couches barrières en alternant les matériaux sans atteindre l'épaisseur critique. Hors présence de particules, les défauts de croissances d'une couche sont peu reportés sur la suivante. Cependant, à cause de leur nature inorganique, ces empilements ces films sont fragiles et cassant. Même s'ils sont plus flexibles qu'une épaisseur équivalente uniforme. Il reste donc intéressant de les coupler avec des couches d'interfaces.

▪ **Amélioration des couches organiques : intégration de nanocomposites**

Dans la structure originale, les couches polymères n'ont pas d'autre intérêt que de découpler les défauts et proposer une bonne surface pour la croissance de la couche suivante. Ce rôle peut être rempli par des matériaux organiques-inorganiques nanocomposites qui peuvent, comme vu précédemment, apporter en plus un gain de résistance barrière (Tableau I-3).

Laboratoire et source	Matériaux		WVTR $\text{g.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$		Propriétés supplémentaires
	Composite	Barrière	Composite	Structure	
Hangyang university ⁸⁷	Silane autoassemblé	Al_2O_3 (x5)	?	$3 \cdot 10^{-7}$	150 nm, ultra flexible
KAIST ⁸⁸	Nps de silice dans résine époxy.	Nano laminées $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZNO}$ (x2)	0,24	$1,91 \cdot 10^{-5}$	330 nm, flexibles
INOEL ⁸⁹	Polydimethyl siloxane	SiO_x (x3)	?	?	500 nm, patternable, 100 % liquide
Fraunhofer ⁹⁰	Ormocer®	SiO_x PVD (x2)	?	$2,1 \cdot 10^{-5}$	Film laminables. Brevet déposé.

Tableau I-3 : État de l'art 2018 de performances WVTR de structures d'encapsulation couches minces intégrant des couches d'interfaces hybrides organique-inorganiques pour application en haut niveau barrière.

Utilisés seuls, les nanocomposites ne présentent pas une qualité barrières suffisante, ils peuvent cependant être utilisés conjointement d'autres couches inorganiques, en tant que couches d'interface et augmenter les propriétés barrières de la structure finale. À ce jour, les meilleures performances furent obtenues par Yoon *et al.*⁸⁷ sur une structure multicouche, alternant alumine par ALD et couches de silanes autoassemblées, avec un WVTR de $3 \cdot 10^{-7} \text{ g.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$ extrapolé à température ambiante. En plus de fiabiliser encore plus la structure existante, grâce à cet apport composite, il est aussi possible de limiter le nombre d'épaisseurs nécessaires. Il est par ailleurs possible d'intégrer des déshydratants (*getter*) dans ces couches composites, ce qui ralentit d'autant plus la perméation des molécules. Des structures de ce type sont commercialisées sous forme de films laminables par Tera Barrier Film.

Dans le cas de l'application pour l'affichage, l'architecture d'encapsulation se place entre l'empilement OLED et les éventuels filtres ou convertisseurs. Il est ainsi important de limiter l'épaisseur de la structure d'encapsulation pour éviter les effets de diffusion de lumière ou « cross-talk » entre les pixels. D'un point de vue mécanique, certains composites peuvent se lier de manière covalente à la couche barrière grâce aux silanes organiques présents dans la formule. La cohésion de l'ensemble est favorisée. Ce paramètre, associé au nombre d'épaisseurs plus faible que dans les multicouches classiques permet de favoriser la flexibilité. Cette propriété est actuellement le principal moteur du développement de l'encapsulation par multicouches.

▪ **Bilan : matériaux d'encapsulation**

De nombreuses stratégies permettent d'optimiser les propriétés barrières d'une architecture multicouche. Des barrières inorganiques peuvent être obtenues par fabrication de couches nanolaminées. La méthode de dépôt par ALD permet également de limiter les défauts, cependant cette option est encore un procédé long et non adapté pour les grandes tailles de substrat. Ces deux méthodes peuvent être choisies ou cumulées en fonction du besoin barrière et budget requis. L'insertion de couches organiques permet de fiabiliser la structure multicouche en limitant la propagation des défauts et en diminuant le stress mécanique interne. Des propriétés supplémentaires peuvent être apportées par l'utilisation de nanocomposites organique-inorganiques et par l'ajout de guetteurs.

Malgré tout, bien qu'apportant des propriétés barrières très intéressantes, les structures d'encapsulation ne présentent que très peu de résistance en abrasion. Il est pourtant nécessaire de les protéger mécaniquement afin de conserver leurs propriétés barrières et donc de protéger l'OLED lors de certaines étapes du procédé de fabrication (mise en forme, montage, reprise de contact) ou des manipulations.

Par ailleurs, en plus de la faiblesse mécanique, certains matériaux et notamment les oxydes peuvent présenter des faiblesses dans des environnements très humides. Une excellente qualité barrière n'est pas suffisante pour assurer l'encapsulation si le matériau évolue au cours du temps et se dégrade. L'humidité ambiante s'adsorbe en surface et peut engendrer des dégradations anticipées. Les couches d'encapsulation doivent donc elles-mêmes être passivées.

1.4.2 Architecture de passivation et protection mécanique

D'une manière générale, l'une des deux faces de l'architecture OLED est encapsulée et protégée par le substrat lui-même, notamment pour les substrats denses et épais (verre, métal, silicium, etc.). L'autre face doit cependant évidemment être considérée.

Le choix des structures de protection mécanique est très dépendant de l'application voulue et du besoin. Un écran externe d'appareil photo devant subir chutes, rayures et trousseaux de clés demandera une protection bien supérieure à un écran intégré en interne du système, non exposé à des dégradations extérieures durant sa vie commerciale. Les requis spécifiques à ce projet de thèse seront abordés par la suite.

i. La technologie capot : rigide et solide

Pour la grande majorité des applications non flexibles aujourd'hui, la seconde face est principalement scellée par des capots de verres ou de métal épais. Ils sont fixés sur la surface par une

colle ⁹¹, appliquée sur la totalité de la surface émissive ou bien localisée sur le contour du capot pour créer un espace rempli de gaz inerte (Figure I-20).

La protection mécanique en surface est assurée par le substrat et par l'épaisseur du capot. Cependant, la fiabilité d'une telle structure repose beaucoup sur le joint de colle : à la fois pour la cohésion de l'ensemble et pour sceller l'OLED contre l'air ambiant. En conditions extrêmes (humidité, choc en température), ce joint polymère présente des limites, voire des défaillances. Une technologie alternative basée sur une étanchéité par frittage laser peut être développée, cependant dans ce cas l'OLED doit être éloignée du joint à cause de la montée en température ⁹².

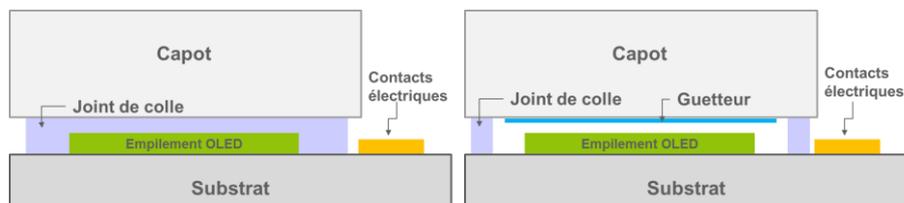


Figure I-20 : Schématisation de différentes structures de protection d'OLED avec capot.

Des matériaux guetteurs (Ca, Ba, etc.) peuvent être intégrés dans la structure, soit dans la colle soit en tant que dépôt individuel. Ils permettent de retarder l'infiltration des sources de dégradation extérieures, mais également de capter des résidus scellés dans le capot avec l'OLED. Cette solution n'est cependant que temporaire et les guetteurs sont tous consommés après un temps certain. Dans tous les cas, ces procédés doivent être compatibles avec les structures sous-jacentes. Par conséquent, pour protéger l'OLED durant la pose des capots ou simplement pour augmenter la fiabilité des structures, des couches de préencapsulation en couches minces sont ajoutées en surface des dispositifs OLED.

Les structures avec capot proposent une protection mécanique élevée grâce à l'épaisseur du verre ou du métal. Cependant elles souffrent de plusieurs inconvénients. Comme nous l'avons vu précédemment, les difficultés d'extraction lumineuse provoquée par les modes guidés dans le substrat entraînent une perte importante d'efficacité des OLEDs. Une partie non négligeable de la lumière est ainsi extraite dans le substrat ou dans le capot, respectivement pour les OLEDs à émission vers le bas et vers le haut. Un halo lumineux peut être observé sur la tranche et gêner l'utilisateur. D'une manière générale, la luminance est réduite, l'image perd en contraste. L'existence d'un espace d'air permet cependant de limiter ces phénomènes. Malgré tout, l'épaisseur peut être un problème pour la focalisation de certains systèmes optiques. Par ailleurs, l'épaisseur et la rigidité du capot ne sont notamment pas adaptées pour les applications flexibles, conformables ou compactes. L'ensemble est lourd et rigide.

Enfin, d'un point de vue pratique, l'étape de pose des capots nécessite le traitement individuel de chaque écran, avec une étape de saisie, d'alignement puis de scellement. Il n'est pas possible de déposer une plaque collective sur un lot puis d'individualiser les écrans. Ce procédé est plus long et plus coûteux que les traitements collectifs et particulièrement sensibles aux poussières.

ii. Laminage de films de protection : pour le flexible

Essentiellement encouragée par l'essor des applications flexibles et conformable, la technologie des capots ultrafins laminés sur les dispositifs s'est rapidement posée en alternative aux capots épais ^{93,94} (Figure I-21). Ce procédé est très utilisé sur les dispositifs de large surface, en particulier pour les dispositifs photovoltaïques organiques. Les films laminables possédant des propriétés barrières sont déposés en fin de cycles, et peuvent être intégrés directement sur les lignes de production au

déroulé (roll-to-roll). Les films sont associés à un matériau adhésif barrière choisi en fonction de la compatibilité avec l'application : collage UV, collage thermique ou sensible à la pression.

Dans la lignée des capots de verre épais, des films en verre ultrafin flexible allant de 50 à 200 μm ont été développés et commercialisés (AGC glass, Corning, etc.). Grâce au verre, cette option présente d'excellentes capacités d'encapsulation, de dureté et de résistance en température. Malgré tout, même s'il est plus flexible que l'analogue épais, ce matériau reste fragile et limité en courbure.

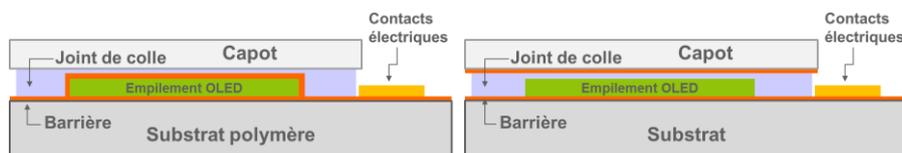


Figure I-21 : Schématisation de différentes structures de protection d'OLED par films laminés.

L'alternative consiste à utiliser des substrats polymères intégrant les architectures barrières simples ou multicouches précédemment décrites. Ces films peuvent être utilisés à la fois en tant que substrat et en tant que packaging. Moins chers et beaucoup plus flexibles, ces films sont toutefois plus limités en termes de propriétés barrières et de résistance en abrasion. La perméation latérale le long de l'adhésif est un problème pour ce type d'architecture, pour contrer cet effet il est possible d'introduire des guetteurs ou de sceller le contour.

iii. Dépôts monolithiques : alternative ultra-mince

De la même manière que les couches barrières peuvent être déposées sur un substrat ou un film, cette option considère le dépôt direct des couches barrières et de protection, cette fois en surface des dispositifs (Figure I-22). Déposée au plus proche du dispositif à protéger, cette option est la plus fiable. L'encapsulation Barix® monolithique a déjà utilisée commercialement (ex. : OLED flexible Samsung). Le développement se focalise actuellement sur des méthodes de fabrication à plus grande échelle, notamment pour les dépôts inorganiques barrières. Pour des applications très grande surface comme le photovoltaïque, ce procédé est moins adapté que les solutions de films laminés, car couteux, mais il convient très bien pour les OLEDs, elles-mêmes souvent évaporées, mais nécessitant une meilleure qualité optique et une plus grande aptitude barrière.

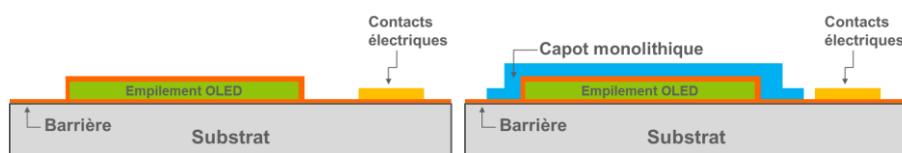


Figure I-22 : Schématisation de différentes structures monolithiques pour la protection d'OLEDs.

Cependant comme vu précédemment, ces couches barrières ultraminces ont besoin d'une protection additionnelle et dans ce cas présent, aucun film ou capot ne vient remplir cette propriété. La dernière couche de l'empilement monolithique doit donc apporter un minimum de propriétés mécaniques pour protéger l'ensemble. Bien entendu, pour des épaisseurs si faibles ($< 20 \mu\text{m}$) la résistance mécanique n'est pas comparable aux capots épais et aux films laminés. En fonction de l'application visée, elle peut suffire, en particulier pour les dispositifs intégrés dans des systèmes et sans contact extérieur.

Les dépôts monolithiques peuvent être déposés par évaporation (voie sèche) et par des procédés d'enduction liquide (spin, spray, etc.). Le choix des matériaux doit être balancé entre plusieurs paramètres : la qualité barrière à atteindre, la qualité mécanique à atteindre, le coût et/ou la rapidité de traitement, les complexités additionnelles (ex : reprise de contact) et surtout l'impact éventuel sur

le substrat ou le dispositif (température < 110 °C, rayonnement, oxydation, etc.). L'épaisseur est plus importante que pour des couches à visée barrières, mais plus fines que les films laminés, on considère une gamme de 1-40 µm.

▪ Couches polymères

Déjà la plupart du temps intégrées dans l'architecture d'encapsulation multi barrière, ces couches peuvent également être ajoutées en surface. Bien que ne présentant aucune propriété barrière intrinsèque majeure, un effet de passivation a cependant pu être observé sur des couches en alumines déposées par ALD⁹⁵. L'étude montre l'impact de deux couches organiques de faible barrière (0,1-0,4 g.m⁻².jour⁻¹) supposément en partie liée à leurs propriétés hydrophobes.

Cependant, les couches organiques sont caractérisées par une haute souplesse (E=1-10 GPa), mais une faible dureté (H= 0,06-0,3 GPa) et résistent peu à la déformation irréversible, dite plastique (Figure I-23). Cette gamme de matière n'est pas un bon candidat pour réaliser une couche de protection mécanique.

Malgré tout, les polymères apportent l'avantage d'une mise en œuvre très aisée en couches fines. Principalement appliqués par voie liquide, ils sont particulièrement compatibles avec l'enduction au déroulé. Par ailleurs, la création de motifs sur les surfaces est facilement accessible par les procédés de photolithographie : la surface est insolée à travers un masque puis une étape, dite de développement, permet de retirer les zones insolées (résine positive) ou non insolées (résines négatives) par solvant en conservant le reste.

▪ Verre évaporé et couches oxydes

Au contraire des couches organiques, les matériaux céramiques sont caractérisés par une haute dureté (5-50 GPa) et une faible flexibilité (E>80 GPa) hors couches minces. Ces matériaux résistent bien en abrasion de surface, mais très peu lors d'un impact, d'autant moins en faible épaisseur. Possédant des propriétés barrières intéressantes, plusieurs publications reportent l'efficacité de la passivation d'une couche alumine ALD par une couche d'oxyde^{96,97}.

Le principal souci de l'utilisation de couches céramiques pour l'encapsulation monolithique avec pour objectif une protection mécanique réside dans la difficulté de déposer une couche homogène plus épaisse. Par ailleurs, la création de motifs requiert une étape de gravure en supplément de la création d'un masque de résine par photolithographie.

Dans le cas d'une application par voie sèche à basse température, le procédé est long, couteux et l'épaisseur limitée. Comme vu précédemment la qualité de la couche décroît à partir d'une épaisseur critique qui est rapidement atteinte. En fonction de l'application visée, les propriétés mécaniques peuvent être insuffisantes. Malgré tout, ces couches sont particulièrement efficaces pour la passivation et le scellage des dispositifs. Cette technologie est notamment commercialisée par la société Lithoglass. Il est aussi possible d'appliquer des couches fines par voie liquide, mais les solutions de précurseurs purement inorganiques nécessitent le plus souvent un recuit haute température pour ne pas conduire à des couches poreuses et imparfaites.

▪ Usage de matériaux composites

Du fait de leur nature, tous les matériaux ne présentent pas les mêmes propriétés de souplesse et de dureté (Figure I-23). Souvent ces propriétés seront antagonistes, un matériau très souple sera également peu résistant (ex. : polymères). À l'inverse un matériau très dur sera aussi cassant (ex. : céramiques). Une gamme de matériaux permet cependant de couvrir les propriétés de dureté tout en conservant une bonne souplesse : les nanocomposites organiques-inorganiques.

Comme vu précédemment, les propriétés barrières des nanocomposites sont largement discutées. A notre connaissance, une seule publication reporte actuellement les propriétés de passivation en surface d'une couche ALD à partir d'un hybride époxy-zircone⁹⁸. La perméabilité de la couche barrière décroît de 4.10^{-3} à 1.10^{-3} avec un revêtement époxy seul et jusqu'à 8.10^{-4} g.m⁻².jour⁻¹ avec l'hybride.

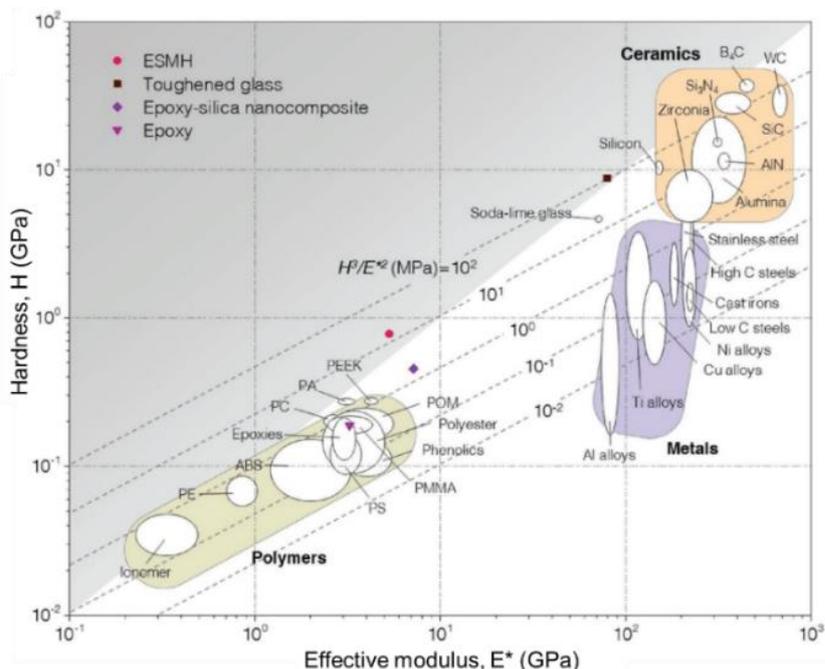


Figure I-23 : Cartographie des matériaux en fonction de leurs duretés et modules d'Young intégrant les données d'un nanocomposite silice-époxy et d'une version siloxane hybride optimisée⁹⁹.

Laboratoire et/ou source	Matériaux nanocomposites		Méthode		Propriétés
	Inorganique	Organique	Support	Réticulation	
KERI ¹⁰⁰	Nps modifiées époxy	Résine époxy	Laminé	150 °C, 30min	Barrière et flexible E = 3,23 GPa
KERI ¹⁰¹	Nanoargile	Silane époxy	Laminé	150 °C, 30 min	Barrières
KAIST ⁹⁹	Nps de silice	Résine époxy	Laminé	UV 2J/cm ²	E ; H = 8 ; 0,5 GPa
	Silane époxy	Résine époxy	Laminé	UV 2J/cm ²	E ; H = 5,3 ; 0,8 GPa
Princeton Institute ¹⁰²	Hexamethyl disiloxane, SiO _x C _y		Aucun	PE-CVD	Barrière, dureté H = 4-20 GPa
Universités de Taiwan ¹⁰³	Nps silice	Acrylate	Aucun	UV	Barrière, dureté crayon 3H ⁱ
Université de Sassari ¹⁰⁴	Silane acrylate		Aucun	UV	Photo-patternable

Tableau I-4 : État de l'art des laboratoires utilisant des couches organiques-inorganiques en tant qu'encapsulation à visée de protection des dispositifs électroniques organiques.

Tout comme pour les propriétés barrières, l'incorporation d'inclusions inorganiques dans une matrice polymère hôte peut aussi augmenter les propriétés mécaniques¹⁰⁵. En pratique, de nombreux polymères sont renforcés par des ajouts de fibres, nano particules (Nps), etc. D'une manière générale,

ⁱ La mesure dite de « dureté crayon » est un test rapide et répandu dans l'industrie des revêtements, permettant d'évaluer résistance aux rayures superficielles. Des crayons à mine de graphite (dureté 9B faible à 9H élevée) sont déplacés latéralement sur la surface avec une pression fixe (ISO 15184). La valeur indiquée correspond à la première apparition d'une dégradation observable pour une mine donnée.

l'ajout de charges à une matrice polymère augmente la dureté et la résilience tout en augmentant faiblement la raideur. Comme dans n'importe quel composite, les propriétés générales sont intimement liées à la dispersion, la taille et l'interaction entre les domaines. Bien que souvent non détaillées, on peut cependant déjà observer que les formulations à vue de protection mécanique se concentrent suivant deux catégories : les hybrides basés sur des nanoparticules (Nps) et les hybrides basés sur des silanes/siloxanes.

Actuellement, l'utilisation de couches nanocomposites en tant qu'encapsulation mécanique est très discutée dans la littérature (Tableau I-4), cependant l'application sur des dispositifs OLED est limitée à quelques études spécifiques en particulier conduites par les instituts coréens KERI et KAIST.

Industriel	Matériaux		Méthode			Propriétés annoncées
	Inorganique	Organique	Support	Réticulation	e =	
Nidek Co.	Nps modifiées lien covalent avec résine organique		Plastique	UV 900 mJ/cm ²	11 µm	Résistance UV, eau et vapeur. Dureté crayon 4H. Laine de fer : 1,5 kg, 500 cycles
Luvantix	Siloxane + primaire d'adhésion		Plastique	UV	40 µm	Ultra flexible, dureté crayon 6-9 H Laine de fer : 1 kg, 500 cycles

Tableau I-5 : Industriels commercialisant des solutions nanocomposites liquides à visée de protection mécanique présents au forum SID Display Week 2018.

Les nanocomposites organiques-inorganiques en couches fines monolithiques sont déposés par voie liquide, de la même manière que les couches organiques. En fonction de leur composition, ces matériaux bénéficient donc des mêmes avantages : dépôt aisé, création de motifs. Cependant, pour un fort taux d'inclusions inorganiques, la viscosité du mélange augmente et la formulation doit souvent être contrebalancée par des solvants volatils, problématiques pour des applications industrielles. La présence des inclusions peut également être problématique pour la polymérisation UV, car les charges absorbent généralement le rayonnement dans la gamme UV.

1.4.3 Bilan : la versatilité des matériaux composites

Dans la gamme des matériaux utilisés dans le packaging en couche mince des dispositifs OLEDs, les nanocomposites organiques-inorganiques sont intégrables à différents niveaux :

- Dans l'architecture multicouche d'encapsulation barrière : en tant que couche d'interface des barrières inorganiques (propriétés barrières).
- En tant que couche de passivation : isolant la multicouche de l'air ambiant (étanchéité).
- En tant que couche de protection mécanique en couche mince : pour des applications nécessitant une haute compacité ou flexibilité et une protection mécanique moyenne (cohésion et résilience).

Le choix de la matrice polymère et de la nature des inclusions est presque illimité. Afin de préciser l'objectif de la formulation, un cahier des charges précis doit être proposé. En raison de l'abondance des travaux sur les nanocomposites hybrides, la documentation en rapport avec nos spécifications sera proposée en fonction des choix définis. Dans le cadre de cette étude, les stratégies de synthèses et les propriétés des composites seront discutées par la suite dans le chapitre correspondant.

I.5 CONTEXTE SCIENTIFIQUE ET INDUSTRIEL

Ce travail de thèse s'effectue dans le cadre du projet COCOON, abréviation adaptée de « Circuits Organiques Couverts par des couches Organosiliciées Neutres » et construit en collaboration avec trois partenaires principaux (Tableau I-6).

Partenaires	Activité
Polyrise ¹⁰⁶	Expertise en synthèse, formulation et mise en œuvre de vernis basés sur la chimie du sol-gel. L'activité est ciblée sur quatre gammes : vernis antireflets, vernis de protection mécanique et de passivation, vernis antisalissure et enfin vernis colorés.
CEA-LETI	Institut de recherche appliquée en microélectronique et nanotechnologies assurant l'interface entre la recherche académique et l'application industrielle. Le centre de Grenoble propose une large expertise dans le domaine de la caractérisation avancée des matériaux et des structures ainsi que des installations adaptées aux développements et transferts des technologies.
Microoled ¹	Spécialiste français de la fabrication de microécrans OLED pour les applications proches de l'œil. L'expertise est ciblée sur le développement et la production d'écrans de très haute qualité image conservant une consommation électrique faible et un design adapté.

Tableau I-6 : Rôle des partenaires au sein du projet Cocoon.

I.5.1 Choix et spécificités des dispositifs OLEDs

L'entreprise Microoled fabrique et commercialise des microécrans OLED à émission par le haut. Le produit cible de ce projet est l'écran dit Maryland de 0,38'' de diamètre, commercialisé depuis 2008. Dans le cadre de ce projet, des structures de test intermédiaires passives appelées TEMA (Témoin de MARYland) sont développées pour la mise au point et la compréhension (Figure I-24). Ils sont constitués des mêmes empilements que les microécrans, mais sans le support d'adressage et la gestion de couleur.

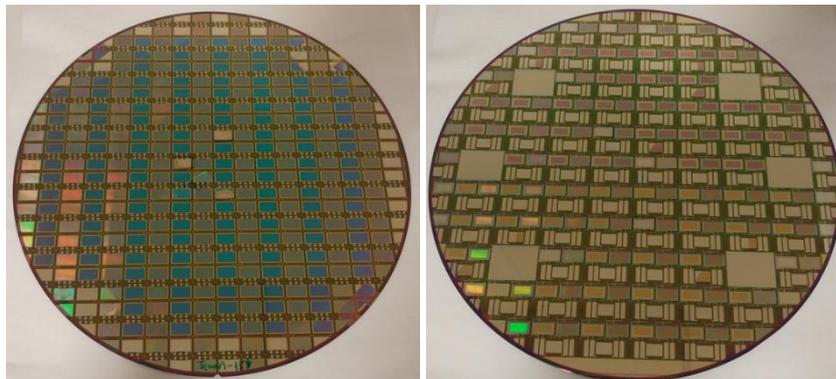


Figure I-24 : Photographie de deux plaques de test intermédiaires ($\varnothing=200\text{mm}$) avec (à gauche) une TEMA_A portant 270 écrans et (à droite) une TEMA_B portant 135 écrans.

Pour la grande majorité des étapes, la totalité des OLEDs du wafer est traitée collectivement. L'étape d'individualisation intervient en toute fin de production.

i. Fabrication des dispositifs

▪ Empilement OLED

Le substrat initial est un wafer de silicium circulaire de 200 mm de diamètre pouvant contenir jusqu'à 270 écrans OLED. L'anode est constituée d'une couche aluminium dopée cuivre (AlCu) sous une couche de nitrure de titane (TiN) ajouté pour la passivation des contacts. Les circuits utilisés pour

les microécrans sont à matrice active permettant le contrôle individuel des pixels en haute résolution ($10 \mu\text{m}^2$) et en basse tension (consommation typique de 25 mW). Les structures TEMA sont basées sur les mêmes matériaux. Une moitié des wafers de test est structurée par une résine pour simuler l'impact de la matrice active, l'autre moitié est plane. Cette structure peut avoir un impact sur la topographie des couches d'encapsulation et doit donc être prise en compte. Les puces sont respectivement annotées « matrice » ou « diodes » (Figure I-25).

L'empilement OLED à proprement parlé est déposé par évaporations successives des couches afin d'obtenir une émission blanche ou monochrome bleue pour les dispositifs de test. Les couches organiques ainsi que la cathode sont réalisées par PVD. Les creusets contenant les matériaux sont chauffés pour enclencher le dépôt du contenu et permettre une évaporation ou une sublimation sans dégrader thermiquement les matériaux organiques, l'ensemble est effectué sous vide poussé (10^{-6} mbar). Le substrat est placé face vers le bas et mis en rotation pour augmenter l'homogénéité. Un masque métallique (*shadow mask*) permet de créer des motifs. L'épaisseur est contrôlée au nanomètre par une balance à quartz.

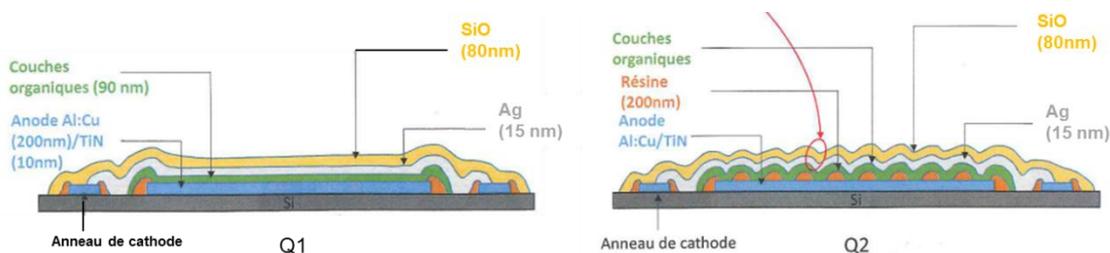


Figure I-25 : Représentation schématique en coupe des structures de test passive TEMA avec (à gauche) les puces diodes Q1 planes et (à droite) les puces matrices Q2 pixelisées.

Les couches organiques sont déposées localement à travers le masque sur l'anode comme suit : premièrement une couche de molécules dopée p (HTL), puis une couche bloquante d'électron (EBL), suivi de la couche active monochrome à émission bleue ou blanche par mélange d'émetteurs, ensuite vient une couche bloquante de trous (HBL) et enfin une couche de molécules dopée n (ETL). Au-dessus de cette structure, la cathode hautement transparente permettant l'émission par le haut est constituée d'une couche nanométrique d'argent. Une couche de SiOx (Figure I-26) est déposée en toute fin de l'empilement afin de régler la taille de la cavité optique par son haut indice optique et d'améliorer l'extraction lumineuse. Elle permet aussi de préencapsuler la cathode d'argent avant la suite du procédé. Cette épaisseur propose également une surface favorable à la croissance des structures barrière. Jusqu'au dépôt de la première couche d'encapsulation, les dispositifs sont confinés sous atmosphère inerte.

▪ Encapsulation

L'encapsulation des dispositifs est effectuée à partir d'une structure tricouche ayant été développée au CEA-LETI⁷⁸ de nom de code SHB (*Super High Barrier*) (Figure I-26). Cette architecture est inspirée de la structure Barix® : deux couches minces (< 30 nm) de matériaux alumine barrières déposées par ALD sont séparées par une couche d'interface polymère (< 1 μm) déposée par voie liquide en spin-coating. L'alternative hybride tricouche utilisant un matériau nanocomposite barrière sera discutée dans cette étude (COMETS, *COMposite Multilayer Encapsulation for Top-emitting Systems*).

La couche d'interface polymère est localisée par photolithographie en surface des écrans OLEDs, alors que les couches barrières sont déposées sur toute la surface du wafer. Malgré tout, leur très fine épaisseur associée à des matériaux d'électrode compatible permet la reprise de contact électrique¹⁰⁷.

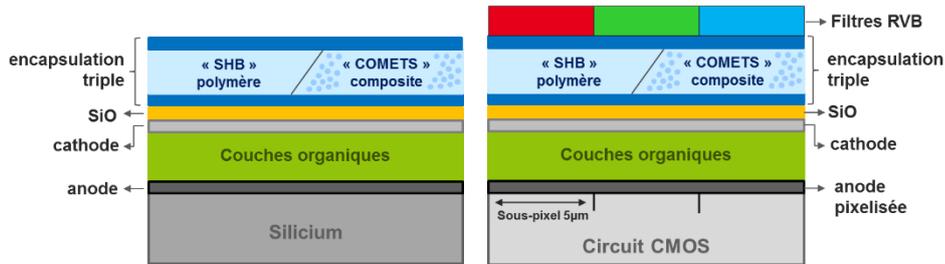


Figure I-26 : Représentation schématique en coupe des structures de test TEMA (à gauche) et des structures finales microécran Maryland (à droite).

▪ **Gestion de la couleur**

Cette étape est uniquement effectuée dans le cadre des microécrans Maryland. Après l'étape d'encapsulation, les filtres colorés (CF, *Color Filters*) sont fabriqués sur la surface par couleurs. Les résines colorées sont déposées sur l'ensemble de la plaque puis pixelisées par procédé de photolithographie. Les trois couleurs RVB sont fabriquées successivement. L'alignement et la nature des résines déterminent le rendu couleur de l'écran. Pour ces étapes, les OLEDs ne sont pas individualisées et le wafer est traité dans son ensemble.

ii. Back-end

Le *back-end* est le terme référant aux dernières étapes du design et de la fabrication des circuits dans l'industrie microélectronique.

▪ **Protection mécanique**

Afin de protéger les OLEDs pour les étapes d'individualisation, de reprise de contact et de manipulation, une protection mécanique est appliquée sur la surface (Figure I-27).

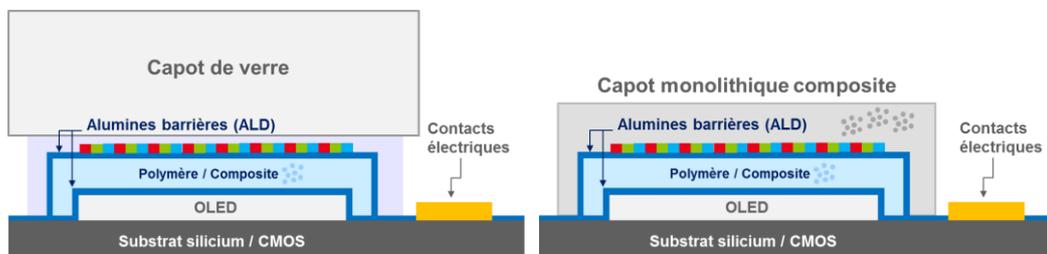


Figure I-27 : Représentation schématique de la protection mécanique par capot de verre collé (à gauche) et de la protection monolithique Cocoon (à droite).

La solution initiale utilisée par le fabricant consiste en l'application de capots de verre, collés ou suspendus sur la surface des OLEDs comme décrits précédemment. Cette étape est la première dans l'ensemble de la fabrication qui ne soit pas à l'échelle du wafer. Chaque capot est placé de manière individuelle par un procédé dit de *pick-and-place*, long et coûteux. Ce procédé est très sensible à la présence de particules et peut être mécaniquement dommageable pour la tricouche d'encapsulation et/ou les filtres colorés sous-jacents.

La proposition d'une alternative en couche mince monolithique est la priorité principale de ce projet de thèse. L'objectif est de traiter collectivement l'ensemble des OLEDs du wafer. On s'attend à réduire le nombre de défauts d'encapsulation, augmenter les rendements et baisser le coût global. Le choix se porterait sur un procédé compatible avec de grands volumes, utilisant les équipements actuellement disponibles et avec un nombre d'étapes limité au possible.

Comme vu précédemment, il y a deux possibilités pour obtenir une protection un tant soit peu mécanique en couche mince : les couches d'oxyde et les matériaux composites (Tableau I-7). Les

premières doivent être déposées à partir d'un équipement spécifique, puis gravées par une série d'étapes supplémentaires. Le procédé complet est long et un équipement spécifique doit être mis en place. Au contraire, les seconds offrent la possibilité de considérer une application en voie liquide avec les mêmes équipements que la couche polymère d'interface. La création de motifs est également plus directe par photolithographie. Ces premières considérations constituent la base du cahier des charges qui sera décrit par la suite.

		Matériau oxyde	Composite dédié
Dépôt	Voie	Sèche	Liquide
	Équipement	Extérieur	Déjà intégré dans la production
	Traitement	Collectif	Collectif
	Procédé	Long mais déjà fiabilisé	Rapide mais à définir
Création de motifs		Ajoute 5 étapes photolithogravure	Intégrée dans le procédé
Propriétés du matériau		Dur, anti-rayure, cassant	Personnalisable

Tableau I-7 : Comparaison et évaluation de la pertinence des procédés de protection mécanique monolithiques.

▪ Procédé de découpe

Une fois la protection mécanique mise en place, les nombreuses OLEDs portées par le wafer de silicium sont individualisées par une étape de découpe.

Le wafer est placé sur un film adhésif support (*sticky*) puis découpé à l'aide d'une scie en résine composite renforcée de 260 μm de largeur alignée sur des zones dédiées appelées « chemin de découpe » définies par des croix d'alignement. L'ensemble est réalisé sous un flux d'eau visant à refroidir la surface et canaliser les résidus. En fin d'étape, le film est étiré pour mieux séparer les éléments.

Ce procédé est critique pour les structures d'encapsulation et de protection : d'une part à cause du flot d'eau continue, mais aussi du fait de la projection d'éclats de silicium pouvant endommager la surface des dispositifs. La protection mécanique doit donc être étanche et résister à ces impacts. Après la découpe, il est nécessaire de nettoyer les surfaces des traces d'eau. La dernière épaisseur doit donc être compatible avec le nettoyage classique par solvant et abrasion chiffon doux. Idéalement, la dernière couche sera choisie de manière à limiter l'accroche de résidus.

▪ Reprise de contact

Après l'individualisation, les écrans sont reportés sur PCB (*Printed Circuit Board*) par collage. Cette étape ne concerne également que les systèmes des microécrans. Les reprises de contacts du PCB et de l'OLED sont ensuite reliées électriquement par des fils d'or ou d'aluminium par une étape dite de *wire bonding*. Une goutte de colle est ensuite appliquée et séchée sur les fils et les contacts pour les protéger. La face arrière du PCB comporte un connecteur permettant de brancher et adresser le dispositif (Figure I-28).

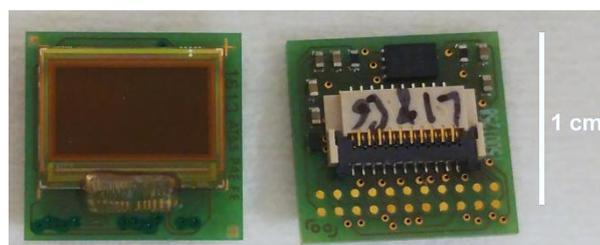


Figure I-28 : Photographie d'un microécran OLED Maryland monté sur PCB avec une vue face au dispositif (gauche) et face arrière vers le connecteur (droite).

1.5.2 Élaboration du cahier des charges

Dans cette étude, l'objectif principal est de proposer une alternative mécanique viable à la protection par capot de verre épais. Dans un second temps, les propriétés barrières de certaines formulations pourront être évaluées pour intégration dans la tricouche d'encapsulation. D'autres formulations issues des familles principales seront envisagées au besoin en tant que couches d'interface pour fiabiliser l'adhésion ou la compatibilité chimique de l'ensemble. Les formules développées devront être parfaitement compatibles avec les différents procédés décrits précédemment, les surfaces et équipements (Tableau I-8). Les gammes de composites devront être compatibles avec un stockage de longue durée en salle blanche et ne pas apporter de risques chimiques significatifs. L'élaboration spécifique des formulations sera discutée dans le chapitre suivant.

Au contraire des technologies concurrentes basées sur des oxydes évaporés le procédé par voie liquide est parfaitement compatible avec de nombreux moyens de dépôts (spin-coating, spray, enduction au rouleau, etc.) et donc une large géométrie et nature de substrat. Cette étude se focalisera sur l'enduction par spin-coating bien que la compatibilité au spray ait également été évaluée.

Propriétés		Formulation capot : Cocoon	Formulation intégrée dans le multi barrière : COMETS	Back-up procédé
Objectif principal		Mécanique	Barrière	Interfaces
Mécaniques	Adhésion sur Al ₂ O ₃	Élevée	Neutre	Élevée
	Découpe	Validation du procédé		
	Abrasion	À minima abrasion chiffon et manipulation.	/	/
	Résistance chimique	Solvant de nettoyage alcool	/	/
Barrières	Morphologie	Couche dense sans défauts		/
	Au gaz H ₂ O et O ₂	À minima équivalente au capot de verre + colle	À minima supérieure au polymère actuel.	/
	Test climatique	250 h à 60 °C et 90 %HR		/
Substrat	Compatibilité Al ₂ O ₃	Moyenne (envisageable)	Élevée	Élevée
	Compatibilité au bonding	Élevée, ne doit pas gêner la reprise de contact		
	Taille	Circulaire jusqu'à 200 mm		
Procédé	Polymérisation	Photo-induite à 365 nm		À discuter
	Motifs	Lithographie compatible avec les équipements et les solvants CEA usuels de microélectronique		À discuter
	Recyclage	Possibilité de recycler et refaire l'étalement		
	Chocs thermiques	Compatible 110 °C <-> 20 °C		
	Recuit	< 100 °C		
Formulation	Stabilité	> 6 mois	> 6 mois	> 6 mois
	Pureté	Filtrable < 0,5 µm		
	Simplicité	Optimale, limiter les étapes de synthèse, utilisation préférentielle de réactifs commerciaux, utilisation des équipements classiques.		
	Toxicité	Pas de risque de contamination aux particules nanométriques Limitation des risques liés à la corrosion, toxicité, risque environnemental		
	Reproductibilité	Élevée	Élevée	Élevée
	Scale-up	5 L	3 L	À discuter

Tableau I-8 : Description du cahier des charges visé pour les formulations développées au sein du projet.

I.6 CONCLUSION

Les propriétés des matériaux nanocomposites organiques-inorganiques sont utilisées dans de nombreuses applications. Il ressort de cet état de l'art qu'ils apparaissent entre autres prometteurs pour une intégration dans le domaine des dispositifs OLEDs, ces derniers étant des architectures d'une haute technicité très sensibles à leur environnement. Ils nécessitent donc un packaging de haute qualité barrière, dans notre cas validé par une architecture multicouche organique-inorganique adaptée. Du fait de leurs propriétés intrinsèques, les nanocomposites peuvent apporter une plus-value une fois intégrés dans les couches d'encapsulations ou au moins en tant que couche de surface isolant la multibarrière de l'environnement immédiat.

Pour aller plus loin, les étapes de back-end doivent également être considérées avec l'individualisation des OLEDs issues de la production, le montage sur les supports PCB et les reprises de contact permettant l'alimentation électrique. Ces étapes sont pour certaines mécaniquement agressives avec les dispositifs. Une protection mécanique est donc requise. Pour cette fois également, les matériaux nanocomposites permettent de proposer des propriétés mécaniques adaptables à l'application alliant résilience, souplesse et dureté. Dans le contexte de ce projet, aucune modification des équipements n'est à considérer, le procédé par voie liquide étant déjà implémenté pour les étapes de fabrications de la barrière d'encapsulation.

Les deux axes principaux qui formeront la structure de ce manuscrit seront la définition de plusieurs formulations adaptées au requis mécaniques et/ou barrières précédemment définis puis la mise en forme sur les dispositifs OLEDs associée à la caractérisation avancée des propriétés des matériaux et structures.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. "Microoled, the smallest AMOLED microdisplay in the world!" Available at: <https://www.microoled.net/>.
2. Letheby, H. "On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline," *Journal of the Chemical Society*, V. 15, No. 0, 1862, pp. 161–3.
3. Pope, M. "Charge-transfer exciton and ionic levels in organic crystals," *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, V. 17, No. 1, 1967, pp. 233–40.
4. Sekine, C., Tsubata, Y., Yamada, T., et al. "Recent progress of high performance polymer OLED and OPV materials for organic printed electronics," *Science and Technology of Advanced Materials*, V. 15, No. 3, 2014, p. 034203.
5. Guo, X., Baumgarten, M., and Müllen, K. "Designing π -conjugated polymers for organic electronics," *Progress in Polymer Science*, V. 38, No. 12, 2013, pp. 1832–908.
6. Lei, T., Wang, J.-Y., and Pei, J. "Roles of Flexible Chains in Organic Semiconducting Materials," *Chemistry of Materials*, V. 26, No. 1, 2014, pp. 594–603.
7. Kraft, T. M., Berger, P. R., and Lupo, D. "Printed and organic diodes: devices, circuits and applications," *Flexible and Printed Electronics*, V. 2, No. 3, 2017, p. 033001.
8. Youn, H., Park, H. J., and Guo, L. J. "Printed Nanostructures for Organic Photovoltaic Cells and Solution-Processed Polymer Light-Emitting Diodes," *Energy Technology*, V. 3, No. 4, 2015, pp. 340–50.
9. Gupta, S. K., Jha, P., Singh, A., et al. "Flexible organic semiconductor thin films," *Journal of Materials Chemistry C*, V. 3, No. 33, 2015, pp. 8468–79.
10. Lee, Y. H., Kweon, O. Y., Kim, H., et al. "Recent advances in organic sensors for health self-monitoring systems," *Journal of Materials Chemistry C*, V. 6, No. 32, 2018, pp. 8569–612.
11. Meyer, J., Görrn, P., and Riedl, T. "17 - Transparent OLED displays." In: Buckley, A., ed. *Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs)*. Woodhead Publishing, 2013. pp. 512–47.
12. Koezuka, H., Tsumura, A., and Ando, T. "Field-effect transistor with polythiophene thin film," *Synthetic Metals*, V. 18, No. 1, 1987, pp. 699–704.
13. Ren, X., Yang, F., Gao, X., et al. "Organic Field-Effect Transistor for Energy-Related Applications: Low-Power-Consumption Devices, Near-Infrared Phototransistors, and Organic Thermoelectric Devices," *Advanced Energy Materials*, V. 8, No. 24, 2018, p. 1801003.
14. Zhang, C., Chen, P., and Hu, W. "Organic Light-Emitting Transistors: Materials, Device Configurations, and Operations," *Small*, V. 12, No. 10, 2016, pp. 1252–94.
15. Capelli, R., Toffanin, S., Generali, G., et al. "Organic light-emitting transistors with an efficiency that outperforms the equivalent light-emitting diodes," *Nature Materials*, V. 9, No. 6, 2010, pp. 496–503.
16. Tang, C. W. "Two-layer organic photovoltaic cell," *Applied Physics Letters*, V. 48, No. 2, 1986, pp. 183–5.
17. Inganäs, O. "Organic Photovoltaics over Three Decades," *Advanced Materials*, V. 30, No. 35, 2018, p. 1800388.
18. Baeg, K.-J., Binda, M., Natali, D., et al. "Organic Light Detectors: Photodiodes and Phototransistors," *Advanced Materials*, V. 25, No. 31, 2013, pp. 4267–95.
19. Bernanose, A., Comte, M., and Vouaux, P. "Sur un nouveau mode d'émission lumineuse chez certains composés organiques," *Journal de Chimie Physique*, V. 50, 1953, pp. 64–8.
20. Pope, M., Kallmann, H. P., and Magnante, P. "Electroluminescence in Organic Crystals," *The Journal of Chemical Physics*, V. 38, No. 8, 1963, pp. 2042–3.
21. Partridge, R. H. "Electroluminescence from polyvinylcarbazole films: 1. Carbazole cations," *Polymer*, V. 24, No. 6, 1983, pp. 733–8.
22. Tang, C. W., and VanSlyke, S. A. "Organic electroluminescent diodes," *Applied Physics Letters*, V. 51, No. 12, 1987, pp. 913–5.
23. Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., et al. "Light-emitting diodes based on conjugated polymers," *Nature*, V. 347, No. 6293, 1990, pp. 539–41.
24. Murat, Y. "Nouvelles structures électroluminescentes organiques pour applications signalétiques et petits afficheurs." Université de Bordeaux, 2017.

25. So, F., and Kondakov, D. "Degradation Mechanisms in Small-Molecule and Polymer Organic Light-Emitting Diodes," *Advanced Materials*, V. 22, No. 34, 2010, pp. 3762–77.
26. Thejo Kalyani, N., and Dhoble, S. J. "Novel materials for fabrication and encapsulation of OLEDs," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, V. 44, 2015, pp. 319–47.
27. Salzmann, I., Heimel, G., Oehzelt, M., et al. "Molecular Electrical Doping of Organic Semiconductors: Fundamental Mechanisms and Emerging Dopant Design Rules," *Accounts of Chemical Research*, V. 49, No. 3, 2016, pp. 370–8.
28. Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., et al. "Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x," *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, V. 0, No. 16, 1977, pp. 578–80.
29. Bui, T.-T., Goubard, F., Ibrahim-Ouali, M., et al. "Recent advances on organic blue thermally activated delayed fluorescence (TADF) emitters for organic light-emitting diodes (OLEDs)," *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, V. 14, No. 1, 2018, pp. 282–308.
30. Uoyama, H., Goushi, K., Shizu, K., et al. "Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence," *Nature*, V. 492, No. 7428, 2012, pp. 234–8.
31. Zhu, Z.-Q., Fleetham, T., Turner, E., et al. "Harvesting All Electrogenerated Excitons through Metal Assisted Delayed Fluorescent Materials," *Advanced Materials*, V. 27, No. 15, 2015, pp. 2533–7.
32. Chutinan, A., Ishihara, K., Asano, T., et al. "Theoretical analysis on light-extraction efficiency of organic light-emitting diodes using FDTD and mode-expansion methods," *Organic Electronics*, V. 6, No. 1, 2005, pp. 3–9.
33. Zhang, W., Liu, H., and Sun, R. "Full color organic light-emitting devices with microcavity structure and color filter," *Optics Express*, V. 17, No. 10, 2009, pp. 8005–11.
34. Caron, B. "Réduction des pertes optiques dans les OLEDs en architecture top-emission." Université Grenoble-Alpes, 2019.
35. Peng, H. J., Ho, Y. L., Yu, X. J., et al. "Enhanced coupling of light from organic light emitting diodes using nanoporous films," *Journal of Applied Physics*, V. 96, No. 3, 2004, pp. 1649–54.
36. Kim, H. S., Moon, S. I., Hwang, D. E., et al. "Novel fabrication method of microlens arrays with High OLED outcoupling efficiency," *Optics & Laser Technology*, V. 77, 2016, pp. 104–10.
37. Wang, J., Li, W., and Wang, C. "Improving Light Outcoupling Efficiency for OLEDs with Microlens Array Fabricated on Transparent Substrate." *Journal of Nanomaterials*. Available at: <https://www.hindawi.com/journals/jnm/2014/289752/>. Accessed October 16, 2018.
38. Taverne, S., Caron, B., Gétin, S., et al. "Multispectral surface plasmon resonance approach for ultra-thin silver layer characterization: Application to top-emitting OLED cathode," *Journal of Applied Physics*, V. 123, No. 2, 2018, p. 023108.
39. Hayashi, K., Nakanotani, H., Inoue, M., et al. "Suppression of roll-off characteristics of organic light-emitting diodes by narrowing current injection/transport area to 50 nm," *Applied Physics Letters*, V. 106, No. 9, 2015, p. 093301.
40. Templier, F. "OLED Microdisplays: Technology and Applications," John Wiley & Sons, 2014, 273 pp.
41. "How OLEDs Work." HowStuffWorks. Available at: <https://electronics.howstuffworks.com/oled.htm>. Accessed October 25, 2018.
42. Dongge, M. "White OLED Devices." *Handbook of Advanced Lighting Technology*. Robert Karlicek, Ching-Cherng Sun, Georges Zissis, Ruiqing Ma, 2017.
43. Kido, J., Kimura, M., and Nagai, K. "Multilayer White Light-Emitting Organic Electroluminescent Device," *Science*, V. 267, No. 5202, 1995, pp. 1332–4.
44. Wang, Y. Z., Sun, R. G., Meghdadi, F., et al. "Multicolor multilayer light-emitting devices based on pyridine-containing conjugated polymers and para-sexiphenyl oligomer," *Applied Physics Letters*, V. 74, No. 24, 1999, pp. 3613–5.
45. Aziz, H., and Popovic, Z. D. "Degradation Phenomena in Small-Molecule Organic Light-Emitting Devices," *Chemistry of Materials*, V. 16, No. 23, 2004, pp. 4522–32.
46. Wölzl, F. "Degradation Mechanisms in Small-Molecule Organic Electronic Devices." Technische Universität Dresden, Dresden, 2016.
47. Kondakov, D. Y., Sandifer, J. R., Tang, C. W., et al. "Nonradiative recombination centers and electrical aging of organic light-emitting diodes: Direct connection between accumulation of trapped charge and luminance loss," *Journal of Applied Physics*, V. 93, No. 2, 2002, pp. 1108–19.

48. Scholz, S., Kondakov, D., Lüssem, B., et al. "Degradation Mechanisms and Reactions in Organic Light-Emitting Devices," *Chemical Reviews*, V. 115, No. 16, 2015, pp. 8449–503.
49. Adachi, C., Nagai, K., and Tamoto, N. "Molecular design of hole transport materials for obtaining high durability in organic electroluminescent diodes," *Applied Physics Letters*, V. 66, No. 20, 1995, pp. 2679–81.
50. Azrain, M. M., Mansor, M. R., Fadzullah, S. H. S. M., et al. "Analysis of mechanisms responsible for the formation of dark spots in organic light emitting diodes (OLEDs): A review," *Synthetic Metals*, V. 235, 2018, pp. 160–75.
51. Fenter, P., Schreiber, F., Bulović, V., et al. "Thermally induced failure mechanisms of organic light emitting device structures probed by X-ray specular reflectivity," *Chemical Physics Letters*, V. 277, No. 5, 1997, pp. 521–6.
52. Shen, J., Wang, D., Langlois, E., et al. "Degradation mechanisms in organic light emitting diodes," *Synthetic Metals*, V. 111–112, 2000, pp. 233–6.
53. Tsujioka, T., Hamada, Y., and Takahashi, H. "Operating Current Mode Dependence of Luminescence Properties of Rubrene-doped Yellow Organic Light Emitting Diodes," *Japanese Journal of Applied Physics*, V. 39, No. 6R, 2000, p. 3463.
54. Lee, S. T., Gao, Z. Q., and Hung, L. S. "Metal diffusion from electrodes in organic light-emitting diodes," *Applied Physics Letters*, V. 75, No. 10, 1999, pp. 1404–6.
55. Parthasarathy, G., Shen, C., Kahn, A., et al. "Lithium doping of semiconducting organic charge transport materials," *Journal of Applied Physics*, V. 89, No. 9, 2001, pp. 4986–92.
56. Song, W., So, S. K., Moulder, J., et al. "Study on the interaction between Ag and tris(8-hydroxyquinoline) aluminum using x-ray photoelectron spectroscopy," *Surface and Interface Analysis*, V. 32, No. 1, 2001, pp. 70–3.
57. de Jong, M. P., van IJzendoorn, L. J., and de Voigt, M. J. A. "Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes," *Applied Physics Letters*, V. 77, No. 14, 2000, pp. 2255–7.
58. McElvain, J., Antoniadis, H., Hueschen, M. R., et al. "Formation and growth of black spots in organic light-emitting diodes," *Journal of Applied Physics*, V. 80, No. 10, 1996, pp. 6002–7.
59. Lim, S. F., Wang, W., and Chua, S. J. "Understanding Dark Spot Formation and Growth in Organic Light-Emitting Devices by Controlling Pinhole Size and Shape," *Advanced Functional Materials*, V. 12, No. 8, 2002, pp. 513–8.
60. Schaer, M., Nüesch, F., Berner, D., et al. "Water Vapor and Oxygen Degradation Mechanisms in Organic Light Emitting Diodes," *Advanced Functional Materials*, V. 11, No. 2, 2001, pp. 116–21.
61. Martin, P. M., ed. "Chapter 3 - Surface Preparation for Film and Coating Deposition Processes." *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)*. Boston, William Andrew Publishing, 2010. pp. 93–134.
62. Do, L.-M., Oyamada, M., Koike, A., et al. "Morphological change in the degradation of Al electrode surfaces of electroluminescent devices by fluorescence microscopy and AFM," *Thin Solid Films*, V. 273, No. 1, 1996, pp. 209–13.
63. Liao, L. S., He, J., Zhou, X., et al. "Bubble formation in organic light-emitting diodes," *Journal of Applied Physics*, V. 88, No. 5, 2000, pp. 2386–90.
64. Aziz, H., Popovic, Z., Xie, S., et al. "Humidity-induced crystallization of tris (8-hydroxyquinoline) aluminum layers in organic light-emitting devices," *Applied Physics Letters*, V. 72, No. 7, 1998, pp. 756–8.
65. Park, S.-J., Gesquiere, A. J., Yu, J., et al. "Charge injection and photooxidation of single conjugated polymer molecules," *Journal of the American Chemical Society*, V. 126, No. 13, 2004, pp. 4116–7.
66. Madogni, V. I., Kounouhéwa, B., Akpo, A., et al. "Comparison of degradation mechanisms in organic photovoltaic devices upon exposure to a temperate and a subequatorial climate," *Chemical Physics Letters*, V. 640, 2015, pp. 201–14.
67. Brinker, C. J. "Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure," *Journal of Non-Crystalline Solids*, V. 100, No. 1, 1988, pp. 31–50.
68. Leplan, H., Geenen, B., Robic, J. Y., et al. "Residual stresses in evaporated silicon dioxide thin films: Correlation with deposition parameters and aging behavior," *Journal of Applied Physics*, V. 78, No. 2, 1995, pp. 962–8.

69. Kawaharada, M., Ooishi, M., Saito, T., et al. "Nuclei of dark spots in organic EL devices: detection by DFM and observation of the microstructure by TEM," *Synthetic Metals*, V. 91, No. 1, 1997, pp. 113–6.
70. Gardonio, S., Gregoratti, L., Melpignano, P., et al. "Degradation of organic light-emitting diodes under different environment at high drive conditions," *Organic Electronics*, V. 8, No. 1, 2007, pp. 37–43.
71. Roberts, A. P., Henry, B. M., Sutton, A. P., et al. "Gas permeation in silicon-oxide/polymer (SiOx/PET) barrier films: role of the oxide lattice, nano-defects and macro-defects," *Journal of Membrane Science*, V. 208, No. 1, 2002, pp. 75–88.
72. Joshi, M., Adak, B., and Butola, B. S. "Polyurethane nanocomposite based gas barrier films, membranes and coatings: A review on synthesis, characterization and potential applications," *Progress in Materials Science*, V. 97, 2018, pp. 230–82.
73. Oyama S. T., Yamada M., Sugawara T., et al. "Review on Mechanisms of Gas Permeation through Inorganic Membranes," *Journal of the Japan Petroleum Institute*, V. 54, No. 5, 2011, pp. 298–309.
74. Leterrier, Y. "Durability of nanosized oxygen-barrier coatings on polymers," *Progress in Materials Science*, V. 48, No. 1, 2003, pp. 1–55.
75. Wolf, C., Angellier-Coussy, H., Gontard, N., et al. "How the shape of fillers affects the barrier properties of polymer/non-porous particles nanocomposites: A review," *Journal of Membrane Science*, V. 556, 2018, pp. 393–418.
76. Graff, G. L., Williford, R. E., and Burrows, P. E. "Mechanisms of vapor permeation through multilayer barrier films: Lag time versus equilibrium permeation," *Journal of Applied Physics*, V. 96, No. 4, 2004, pp. 1840–9.
77. Greener, J., Ng, K. C., Vaeth, K. M., et al. "Moisture permeability through multilayered barrier films as applied to flexible OLED display," *Journal of Applied Polymer Science*, V. 106, No. 5, 2007, pp. 3534–42.
78. Simon, J.-Y., Maindron, T., Aventurier, B., et al. "P.141L: Late-News Poster: ALD-based Multilayer Encapsulation of PIN OLED: On the Stability of the Organic Layer in 85°C / 85% RH Storage Conditions," *SID Symposium Digest of Technical Papers*, V. 44, No. 1, 2013, pp. 1470–2.
79. Zhang, W., Wu, Z., Dong, J., et al. "Heat Dissipation Properties of Thin-Film Encapsulation by Insertion of a Metal Thin Film for Organic Light-Emitting Diodes," *physica status solidi (a)*, V. 0, No. 0, 2018, p. 1800326.
80. Lee, S., Han, J.-H., Lee, S.-H., et al. "Review of Organic/Inorganic Thin Film Encapsulation by Atomic Layer Deposition for a Flexible OLED Display," *JOM*, 2018.
81. Carcia, P. F., McLean, R. S., Reilly, M. H., et al. "Ca test of Al₂O₃ gas diffusion barriers grown by atomic layer deposition on polymers," *Applied Physics Letters*, V. 89, No. 3, 2006, p. 031915.
82. Chen, Z., Wang, H., Wang, X., et al. "Low-temperature remote plasma enhanced atomic layer deposition of ZrO₂/zirconia nanolaminate film for efficient encapsulation of flexible organic light-emitting diodes," *Scientific Reports*, V. 7, 2017, p. 40061.
83. Nehm, F., Dollinger, F., Klumbies, H., et al. "Atomic layer deposited TiO_x/AlO_x nanolaminates as moisture barriers for organic devices," *Organic Electronics*, V. 38, 2016, pp. 84–8.
84. Kim, L. H., Kim, K., Park, S., et al. "Al₂O₃/TiO₂ Nanolaminate Thin Film Encapsulation for Organic Thin Film Transistors via Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition," *ACS Applied Materials & Interfaces*, V. 6, No. 9, 2014, pp. 6731–8.
85. Nam, T., Park, Y. J., Lee, H., et al. "A composite layer of atomic-layer-deposited Al₂O₃ and graphene for flexible moisture barrier," *Carbon*, V. 116, 2017, pp. 553–61.
86. "Status of flexible encapsulation to enable flexible electronics." IDTechEx. Available at: <https://www.idtechex.com/research/articles/status-of-flexible-encapsulation-to-enable-flexible-electronics-00008324.asp>. Accessed November 29, 2018.
87. Yoon, K. H., Kim, H. S., Han, K. S., et al. "Extremely High Barrier Performance of Organic–Inorganic Nanolaminated Thin Films for Organic Light-Emitting Diodes," *ACS Applied Materials & Interfaces*, V. 9, No. 6, 2017, pp. 5399–408.
88. Jeong, E. G., Kwon, S., Han, J. H., et al. "A mechanically enhanced hybrid nano-stratified barrier with a defect suppression mechanism for highly reliable flexible OLEDs," *Nanoscale*, V. 9, No. 19, 2017, pp. 6370–9.

89. Sun, L., Kurosawa, Y., Ito, H., et al. "Solution processing of alternating PDMS/SiO_x multilayer for encapsulation of organic light emitting diodes," *Organic Electronics*, V. 64, 2019, pp. 176–80.
90. Amberg-Schwab, S. "Functional Barrier Coatings on the Basis of Hybrid Polymers." In: Klein, L., Aparicio, M., Jitianu, A., eds. *Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications*. Cham, Springer International Publishing, 2018. pp. 3295–315.
91. Burrows, P. E., Bulovic, V., Forrest, S. R., et al. "Reliability and degradation of organic light emitting devices," *Applied Physics Letters*, V. 65, No. 23, 1994, pp. 2922–4.
92. Knechtel, R. "Glass frit bonding: an universal technology for wafer level encapsulation and packaging," *Microsystem Technologies*, V. 12, No. 1, 2005, pp. 63–8.
93. Garner, S. M. "Flexible Glass: Enabling Thin, Lightweight, and Flexible Electronics," John Wiley & Sons, 2017, 380 pp.
94. Yu, D., Yang, Y.-Q., Chen, Z., et al. "Recent progress on thin-film encapsulation technologies for organic electronic devices," *Optics Communications*, V. 362, No. Supplement C, 2016, pp. 43–9.
95. Wang, L., Ruan, C., Li, M., et al. "Enhanced moisture barrier performance for ALD-encapsulated OLEDs by introducing an organic protective layer," *Journal of Materials Chemistry C*, V. 5, No. 16, 2017, pp. 4017–24.
96. Maindron, T., Jullien, T., and André, A. "Defect analysis in low temperature atomic layer deposited Al₂O₃ and physical vapor deposited SiO barrier films and combination of both to achieve high quality moisture barriers," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, V. 34, No. 3, 2016, p. 031513.
97. Rückerl, A., Zeisel, R., Mandl, M., et al. "Characterization and prevention of humidity related degradation of atomic layer deposited Al₂O₃," *Journal of Applied Physics*, V. 121, No. 2, 2017, p. 025306.
98. Kim, H., Ra, H. N., Kim, M., et al. "Enhancement of barrier properties by wet coating of epoxy-ZrP nanocomposites on various inorganic layers," *Progress in Organic Coatings*, V. 108, 2017, pp. 25–9.
99. Choi, G.-M., Jin, J., Shin, D., et al. "Flexible Hard Coating: Glass-Like Wear Resistant, Yet Plastic-Like Compliant, Transparent Protective Coating for Foldable Displays," *Advanced Materials*, V. 29, No. 19, 2017, p. 1700205.
100. Im, H.-G., Park, H. Y., and Kang, D. J. "Class-II-type nanosilica-epoxy hybrid coating with high moisture barrier performance and mechanical robustness," *Progress in Organic Coatings*, V. 126, 2019, pp. 136–41.
101. Kang, D. J., Park, G. U., Park, H. Y., et al. "A high-performance transparent moisture barrier using surface-modified nanoclay composite for OLED encapsulation," *Progress in Organic Coatings*, V. 118, 2018, pp. 66–71.
102. Mandlik, P., Gartside, J., Han, L., et al. "A single-layer permeation barrier for organic light-emitting displays," *Applied Physics Letters*, V. 92, No. 10, 2008, p. 103309.
103. Chung, M.-H., Lin, J.-S., Hsieh, T.-E., et al. "Preparation of organic/inorganic hybrid nanocomposites by ultraviolet irradiation and their packaging applications for organic optoelectronic devices," *Applied Surface Science*, V. 257, No. 21, 2011, pp. 9142–51.
104. Costacurta, S., Malfatti, L., Falcaro, P., et al. "Photocurable silica hybrid organic–inorganic films for photonic applications," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, V. 44, No. 1, 2007, pp. 59–64.
105. Mammeri, F., Bourhis, E. L., Rozes, L., et al. "Mechanical properties of hybrid organic–inorganic materials," *Journal of Materials Chemistry*, V. 15, Nos. 35–36, 2005, pp. 3787–811.
106. "Polyrise: expert en vernis sol-gel et traitement de surface." Polyrise. Available at: <http://www.polyrise.com/>.
107. Maindron, T., Troc, N., Aventurier, B., et al. "P-183: Study of Electrical Probing through Thin-film Encapsulation Made of Al₂O₃ Films Deposited by Low Temperature ALD onto Different Metallic Underlayers," *SID Symposium Digest of Technical Papers*, V. 48, No. 1, 2017, pp. 1960–2.

II.1	Introduction	62
II.2	Considérations générales	63
II.2.1	<i>Classification des hybrides organiques-inorganiques.....</i>	<i>63</i>
II.2.2	<i>La chimie du sol-gel</i>	<i>63</i>
II.2.3	<i>Choix de formulations des nanocomposites de base sol-gel</i>	<i>70</i>
II.3	CP1 : Nanocomposites basés sur une silice polymérique - voie acide	77
II.3.1	<i>Changement de catalyse</i>	<i>78</i>
II.3.2	<i>Balance organique inorganique du composite.....</i>	<i>84</i>
II.3.3	<i>Optimisation de l'agent de couplage</i>	<i>88</i>
II.3.4	<i>Conclusion : Composite N° 1.....</i>	<i>95</i>
II.4	CP2 : Nanocomposites basés sur une dispersion de nanoparticules - voie basique	96
II.4.1	<i>La synthèse Stöber.....</i>	<i>97</i>
II.4.2	<i>Fonctionnalisation des particules</i>	<i>107</i>
II.4.3	<i>Balance organique inorganique du composite.....</i>	<i>110</i>
II.4.4	<i>Conclusion : Composite N° 2.....</i>	<i>117</i>
II.5	Conclusion.....	118
	Références Bibliographiques	119

II.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous aborderons le premier axe de travail de manuscrit de thèse ; la définition de plusieurs formulations nanocomposites organique-inorganiques pour intégration dans l'architecture de packaging des dispositifs OLEDs.

La formulation des nanocomposites est basée sur le procédé sol-gel, qui est, nous le verrons par la suite, une méthode versatile de synthèse en voie liquide de matériaux inorganiques ou organiques-inorganiques. Dans ce manuscrit, une première partie visera donc à aborder les choix de formulation émis dans le cadre de cette étude.

Deux gammes de formulations parmi celles produites seront détaillées ; une première permettant de produire un composite organique-inorganique finement dispersé et une seconde basée au contraire sur des phases organiques et inorganiques distinctes à l'échelle de la dizaine de nanomètres.

L'accent sera mis sur l'impact des conditions de synthèses du procédé sol-gel sur la morphologie des nanocomposites. L'objectif principal pour les deux gammes est de produire des formulations stables et reproductibles, compatibles avec les substrats et les équipements mis en œuvre dans le projet, et permettant d'obtenir des revêtements hautement transparents et possédant une résistance à l'abrasion optimale.

L'application des formulations sélectionnées aux substrats OLEDs sera détaillée dans un prochain chapitre.

II.2 CONSIDERATIONS GENERALES

Un matériau nanocomposite organique-inorganique, autrement appelé matériau hybride, est défini par Sanchez *et al.*¹ comme un système comportant une composante organique ou biologique intimement mixée avec une composante inorganique, et dont au moins l'une des phases est de taille nanométrique. Ces matériaux sont des composites à l'échelle moléculaire. On notera la différence entre les matériaux dits « organiques ou inorganiques dopés », soit possédant une faible proportion de l'une des phases, et les hybrides « organiques-inorganiques » pour lesquels les proportions sont plus importantes, voire du même ordre de grandeur.

II.2.1 Classification des hybrides organiques-inorganiques

Les propriétés globales reposent non seulement sur les propriétés individuelles des deux phases, mais également et principalement sur la nature des interfaces. Ce dernier paramètre a été proposé par Sanchez *et al.*¹ pour permettre une classification grande maille (Figure II-1) :

- **Hybrides de classe I** : Les deux phases organiques et inorganiques sont entremêlées physiquement, mais sans interactions fortes entre les composants. Il n'existe pas de liaison chimique covalente et la cohésion des phases résulte d'interactions faibles : électrostatique, liaisons hydrogènes ou Van der Waals.
- **Hybrides de classe II** : Au contraire, dans ces matériaux, les composantes organiques et inorganiques sont fortement reliées par des liaisons covalentes ou électrovalentes assurant la cohésion de l'hybride.

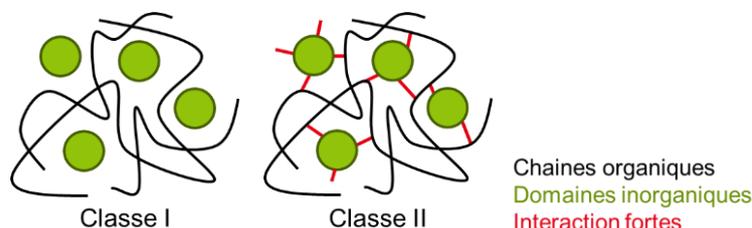


Figure II-1 : Représentation schématique de matériaux hybrides de classe I et II.

Les tout premiers mélanges organiques-inorganiques sont apparus avec les formulations de peintures mixant principalement des pigments inorganiques avec des solvants, des surfactants et des résines. Par la suite, les développements de l'industrie plastique intensifièrent la recherche de nouvelles propriétés en mixant des charges minérales (argile, silicates, etc.) à des matrices polymères afin d'augmenter les propriétés de résistance thermiques et mécaniques.

Cependant, les gammes de matériaux nanocomposites se sont essentiellement développées à partir des années 1980 avec l'essor du procédé sol-gel, aussi appelé chimie douce.

II.2.2 La chimie du sol-gel

De manière générale, les matériaux organiques sont sensibles en température et ne peuvent dépasser les 250 °C. À l'inverse, les céramiques requièrent de hautes températures pour être mises en forme. Dans le cas d'un mélange simple, il suffit de contrôler le mélange de l'un avec l'autre, mais le design moléculaire fin passe impérativement par un procédé de température compatible avec les composantes organiques.

Le procédé sol-gel permet justement la synthèse de réseaux d'oxydes dans des conditions de température modérée, proche des conditions ambiantes. Le principe repose sur des réactions d'hydrolyse et de condensation successives de précurseurs moléculaires ou ioniques en solution liquide. L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification » représentant le passage de la suspension stable d'oligomères non ou partiellement condensés (le sol) à la structure en réseau interconnecté oxyde (le gel). Le matériau ainsi obtenu peut être ensuite traité thermiquement ou utilisé à basse température.

La toute première synthèse sol-gel a été effectuée par condensation de l'acide silicique à l'humidité ambiante par le professeur français J.J. Ebelmen en 1845 et détaillée dans son mémoire sur « une nouvelle méthode pour obtenir des combinaisons cristallisées par la voie sèche ». Un siècle plus tard, le premier brevet est déposé en 1939 par le verrier allemand Schott Glaswerke pour la fabrication de rétroviseurs. Le procédé a longtemps été appliqué pour la fabrication de poudres, couches minces ou monolithes inorganiques avant de s'ouvrir aux hybrides organique-inorganiques. Les nanocomposites hybrides sont désormais bien étudiés et ont été labélisés sous différents noms : POLYCERAM (*POLYmer CERAMics*) ou CERAMER (*CERAmic polyMER*) par Wilkes *et al.*² mais encore ORMOCER ou ORMOCIL (*ORganically MODified CERamics* ou *SILicates*) par Schmidt *et al.*³.

La synthèse d'un réseau d'oxyde en voie liquide est possible suivant deux voies :

- **Voie inorganique ou ionique** : utilisant des sels en tant que précurseurs en solution aqueuse (ex. : Na_2SiO_3). Les ions sont hydroxylés en modifiant le pH. On parle de synthèse par précipitation ou coprécipitation. Ce procédé est utilisé dans l'industrie pour fabriquer des poudres. Le procédé est simple et rapide, mais la morphologie et la granulométrie de l'oxyde ne sont que peu contrôlées.
- **Voie métallo-organique ou polymérique** : Le principe repose sur des réactions d'hydrolyse et de condensation successives de précurseurs d'alcoxydes métalliques (de silicium, zirconium, titane, aluminium, etc.) en solution de solvant organique.

C'est cette seconde solution qui nous intéressera dans la suite du manuscrit ; cette méthode permettant le contrôle fin de la morphologie et de l'homogénéité des matériaux. Longuement décrite dans la littérature, cette chimie particulière fut étudiée en détail par C.J Brinker et W. Scherer qui résumèrent l'état des connaissances dans un ouvrage clé : « Sol-Gel Science : The *Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* »⁴.

i. Mécanismes réactionnels

Les précurseurs commerciaux utilisés sont en général directement des alcoxydes métalliques, mais il est possible de les trouver sous la forme d'halogénures métalliques avec (X=halogène) réagissant en milieu alcool. La réactivité décroît avec l'électronégativité de la liaison ; SiCl_4 réagira complètement contrairement aux dérivés de titane ou de zircon. Le problème principal pour une application industrielle est le relargage d'halogénures d'hydrogène (HX) au fort pouvoir corrosif. Cette solution ne sera donc pas considérée dans cette étude.

On notera dans la suite (M) l'élément métallique (M=Si, Sn, Ti, Zr, Al, etc.) de valence n avec (R) correspondant à un groupement aryle ou alkyle. L'alcoxyde métallique correspond à la formule $\text{M}(\text{OR})_n$. Cependant le précurseur peut également porter une ou plusieurs composantes organiques, dans ce cas, il est noté $\text{M}(\text{OR})_{n-y}(\text{R}')_y$. Ces précurseurs ont l'avantage d'être solubles dans la plupart des solvants organiques.

Le procédé sol-gel est basé sur une réaction de polymérisation inorganique dont le mécanisme se décompose en deux étapes : i) l'hydrolyse qui correspond à l'activation et ii) la condensation qui correspond à la croissance des chaînes. La cinétique relative des deux réactions dépend de nombreux paramètres et sera déterminante sur les caractéristiques et la morphologie du réseau d'oxyde ^{5,6}.

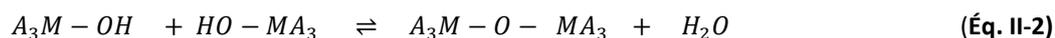
▪ Hydrolyse et condensation

La réaction s'effectue principalement suivant un mécanisme de substitution nucléophile de type S_N2 , c'est-à-dire une réaction au cours de laquelle un groupe nucléophile riche en électrons attaque un site pauvre en électrons, et provoque le départ d'un autre groupe d'atomes. Dans ce cas précis, un groupement hydroxyde ($-OH$) remplace un groupement alcoxyde ($-OR$) :

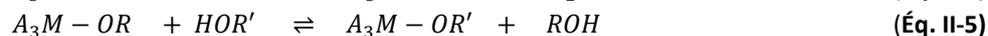
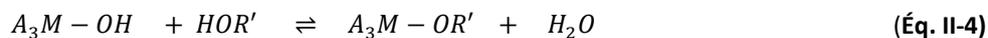


Il est à noter que la réaction est équilibrée, donc réversible. Ce processus s'effectue naturellement en milieu neutre, mais est favorisé en milieu acide ou basique. L'hydrolyse partielle ou totale dépend du pH, mais aussi de la nature des groupements portés par le métal ($A=R, OH, OH, X$).

La réaction de condensation est mise en œuvre lors de l'hydrolyse totale ou partielle des précurseurs. Le groupement ($-OH$) créé favorise des mécanismes de substitution nucléophile. Il se produit donc un pont covalent ($M-O-M$). Plusieurs mécanismes entrent en jeu ; les principaux correspondant au silicium sont décrits ci-dessous :



Les réactions 2 et 3 correspondent respectivement à une déshydratation, on parle d'oxolation et à la perte d'un alcool, c'est une alcoxolation. Dans un milieu diluant alcool, la substitution nucléophile peut également concerner le solvant :



Pour cette raison, et même si cette réaction dite d'alcolyse est plus lente, il est en général conseillé de mettre en solution les précurseurs dans le solvant alcool correspondant aux groupements alcoxyde afin de simplifier le système. La modification des groupements induit des variations de réactivité. Ce fait peut malgré tout être intéressant dans certains cas pour moduler la réactivité des précurseurs. Après la substitution, les cinétiques de réaction de l'alcoxyde dépendent de l'effet stérique et inductif du nouveau groupement. Par exemple, le remplacement de groupements ethoxy par des n-propoxy réduit la vitesse d'hydrolyse. En théorie, la réaction de trans-estérification est limitée : en milieu acide, pour des silanes faiblement hydrolysés et dans un milieu d'alcools secondaires ou tertiaires ⁴.

▪ Influence des substituants

La réactivité chimique de l'alcoxyde métallique dépend de la nature de l'élément métallique, de celle des groupements fonctionnels et de la gêne spatiale engendrée par la molécule. On parle d'effets électronique et stérique.

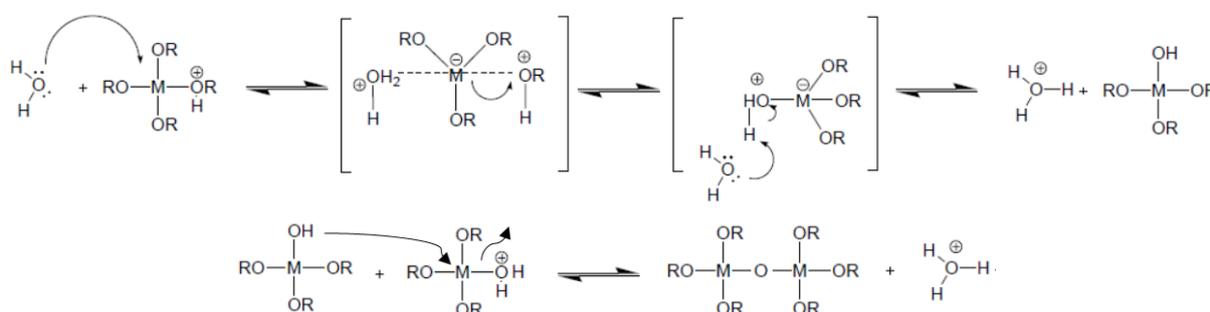
L'effet électronique du groupement, c'est-à-dire l'effet inductif donneur ou attracteur d'électron, impacte la réactivité en enrichissant ou en appauvrissant le centre métallique. Sur cet aspect, les groupements ($Si-R > Si-OR > Si-OH > Si-OSi$) diminuent graduellement la densité électronique du centre. Par conséquent, la présence de substituants organiques et l'évolution de la synthèse vont directement impacter la cinétique de réaction.

L'effet stérique dépend de la taille relative du groupement et de l'encombrement qu'il provoque. Plus ce paramètre augmente et plus la cinétique sera réduite. Dans le cas général, les groupements alcoxydes des composés commerciaux sont des ethoxy ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), ce qui permet de limiter l'encombrement et de relâcher de l'éthanol.

▪ Influence du pH du sol

La cinétique de la réaction d'hydrolyse est accélérée en milieu acide et basique et est minimale pour un pH neutre ⁶.

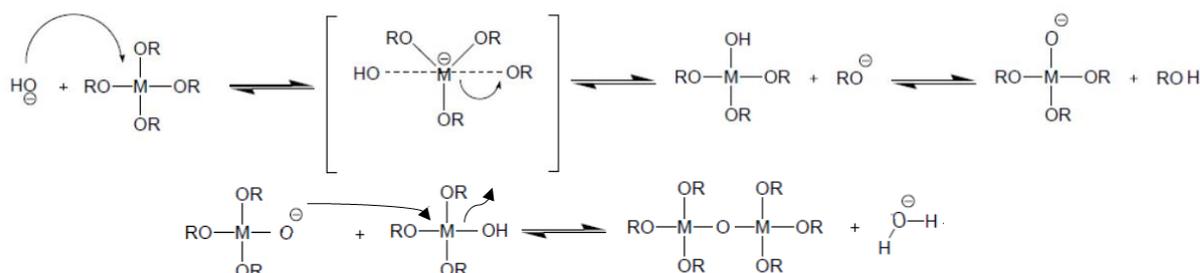
En milieu très acide (Eq. II-6) avec un $\text{pH} < 2$, le cation (H_3O^+) provoque la protonation d'un groupement alcoxyde partant ($-\text{O}^+\text{HR}$) et augmente son caractère nucléofuge, c'est-à-dire sa capacité à être remplacé. La substitution est favorisée ; l'hydrolyse ainsi que la condensation sont donc catalysées. Cependant, l'intermédiaire réactionnel est chargé positivement, donc stabilisé par les groupes électro-donneurs. Le caractère donneur diminue entre l'alcoxyde ($-\text{OR}$) et l'hydroxyde ($-\text{OH}$), donc plus le taux d'hydrolyse augmente et moins la réaction est favorisée. En résumé, l'hydrolyse est accélérée, mais l'hydrolyse totale est plus difficile.



Eq. II-6 : Mécanismes d'hydrolyse et de condensation en catalyse acide des alcoxydes métalliques ⁷.

De la même manière, les réactions de condensation sont défavorisées par la présence de groupements au caractère moins donneur ($-\text{OH}$, $-\text{OSi}$). L'effet stérique se cumule ensuite avec l'effet inductif. Pour ces deux raisons, les groupements hydroxyde en bout de chaînes sont plus accessibles et réagissent donc préférentiellement. Ce type de catalyse conduit à la formation de structures linéaires, peu ramifiées et peu denses : des gels polymériques.

Dans le cas d'un milieu basique (Eq. II-7) avec un $\text{pH} > 7$, l'ion hydroxyde HO^- étant plus nucléophile, il remplace l'eau lors de la substitution. (HO^-) et (MO^-) sont de bons nucléophiles, ainsi les réactions d'hydrolyse et de condensation sont accélérées. L'intermédiaire réactionnel est cette fois chargé négativement et donc stabilisé par des groupements électro-attracteurs. Dans ce cas, contrairement à la catalyse acide, la création de groupements hydroxydes ($-\text{OH}$) augmente la stabilité et l'hydrolyse totale est favorisée.



Eq. II-7 : Mécanismes d'hydrolyse et de condensation en catalyse basique des alcoxydes métalliques ⁷.

Les groupements électro-attracteurs favorisant la réactivité de l'élément métallique, les milieux de chaînes ($\text{SiO}-\text{Si}-\text{OSi}$) correspondent cette fois aux sites d'attaque préférentiels. Dans ce cas, la cinétique

des réactions d'hydrolyse et de condensation est similaire et ces deux étapes entrent en compétition. En pratique, les effets stériques et inductifs se contrebalancent et gênent peu la condensation. Finalement, l'hydrolyse constitue l'étape limitante. Cette synthèse conduit à la création de réseaux denses, hautement ramifiés : des nanoparticules en solution autrement appelées suspensions colloïdales.

En pratique, la cinétique des diverses réactions évolue suivant le pH (Figure II-2).

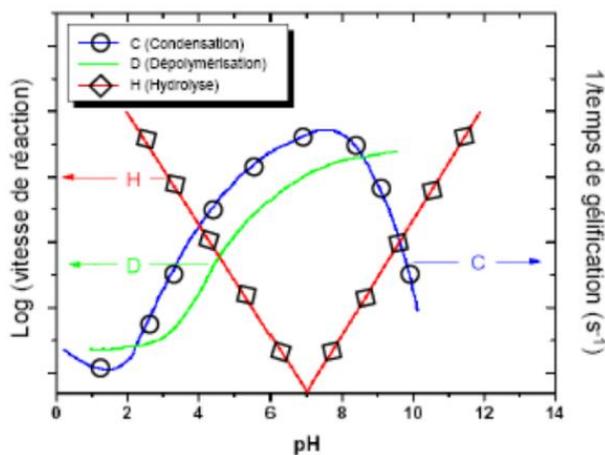


Figure II-2 : Évolution des vitesses de réaction du tetraethoxysilane en fonction du pH⁴.

La vitesse de la réaction d'hydrolyse évolue proportionnellement avec le pH et traverse un minimum à pH=7. La vitesse des réactions de condensation et de dépolymérisation (équilibre inverse) est au contraire plus rapide en milieu neutre et se stabilise autour de pH=8. Par ailleurs, il est important de noter que certains types de catalyseurs peuvent apporter des effets supplémentaires : c'est notamment le cas des agents complexants et des fluorures.

▪ États du système

La transition du sol vers le gel correspond globalement à une déstabilisation du système induite par la poursuite des réactions de polymérisation inorganique et le plus souvent provoquée par l'élimination du solvant et/ou la perte de répulsion électrostatique dans une suspension colloïdale (floculation). Quand le système est séché en condition ambiante, il se durcit et souvent se rétracte pour former un xérogel sous la forme d'un monolithe ou d'une couche mince. À noter qu'il est possible de retirer le solvant en conditions supercritiques sans beaucoup impacter la structure. Un gel séché très poreux est appelé aérogel. On parle de réseau colloïdal quand le matériau correspond à un assemblage de nanoparticules et de réseau polymérique quand il correspond à une structure interconnectée plus large.

La stabilité en stockage du sol peut être impactée par cette poursuite lente des réactions. Le maillage se densifie et la diffusion des espèces en interne devient de plus en plus difficile. On observe le plus souvent une augmentation de la viscosité jusqu'à gélification du système après un temps donné. Le matériau obtenu est un réseau densifié contenant le solvant piégé dans les pores.

Cet équilibre, pouvant être précaire entre le sol et le gel, est un paramètre important à considérer pour une application industrielle. Si, pendant le stockage, la formule évolue en termes de viscosité et d'état de condensation, alors les propriétés du matériau final seront impactées. En pratique, dans les systèmes hybrides organiques-inorganiques, la structure et la morphologie du gel changent peu lors des étapes de dépôt et de séchage en faible température⁸, si toutefois, le recuit thermique ne dépasse pas la température de transition vitreuse (Tg) ou la température de décomposition des groupements organiques, ce qui est le cas dans notre étude.

ii. Paramètres et leurs influences

Les vitesses de réaction d'hydrolyse et de condensation sont particulièrement impactées par de nombreux paramètres.

▪ Nature chimique de l'élément métallique

Classiquement, les alcoxydes de silicium sont nettement moins réactifs, donc plus stables que les dérivés de zircon, titane, etc. Ce résultat s'explique par l'augmentation du caractère électropositif des autres métaux de transition, mais essentiellement par leur capacité à étendre leur sphère de coordination. Cela signifie que ces éléments possèdent une coordinance maximale N supérieure à la valence ($Z=4$) et ont donc la possibilité de créer de nouvelles liaisons. Pour le silicium, le degré d'insaturation est nul ; il n'existe pas de possibilité de réaction supplémentaire.

En pratique, les dérivés de zircon, titane, etc. conduisent à une gélification très rapide devant être contrôlée par des additifs inhibiteurs. Au contraire, les dérivés de silicium doivent être catalysés pour favoriser la réaction. Il est évidemment possible de fabriquer des oxydes mixtes en mélangeant les types de précurseurs. Pour des raisons de simplicité, de stabilité et de coûts des réactifs, la suite de l'étude se focalisera sur les alcoxydes de silicium.

▪ Taux d'hydrolyse

Le taux d'hydrolyse est défini comme le rapport de la quantité de matière en molécules d'eau sur la quantité d'alcoxyde métallique.

$$r = \frac{n(H_2O)}{n(M(OR)_n)} \quad (\text{Eq. II-8})$$

En général, l'hydrolyse des dérivés silicium est effectuée dans des conditions stœchiométriques ou dans un excès d'eau pour assurer au minimum une hydrolyse complète. Plus r est grand et plus les réactions d'hydrolyse sont favorisées, notamment en milieu acide. Les forts taux d'eau conduisent à des structures plus ramifiées et les faibles taux à des structures plus linéaires.

Le recuit en haute température étant impossible, à cause de la sensibilité des circuits OLED, notre application requiert de limiter le taux d'eau dans la formule afin de ne pas impacter la surface d'alumine de la couche sous-jacente et pour limiter l'apport en humidité dans la structure de passivation. Nous utiliserons donc les conditions stœchiométriques.

▪ Température

La température augmente les cinétiques de réaction. En pratique, les synthèses doivent idéalement être thermalisées afin d'éviter les variations de température (saisonniers, ajout de produit, effet de volume) et d'assurer la reproductibilité entre les lots. La gamme court le plus souvent de 35 à 100 °C. Afin de ne pas déstabiliser le sol, le temps d'exposition et la température doivent impérativement être contrôlés ; on parle de « budget thermique ».

▪ Nature du solvant

Comme vu précédemment, un solvant alcool différent des groupements alcoxydes peut conduire à des réactions parasites et influencer les cinétiques de réaction. Par ailleurs, un solvant protique accélère les vitesses d'hydrolyse. Les solvants polaires et protiques (ex : alcools) sont les plus favorables, notamment en catalyse acide, car ils forment des liaisons hydrogènes et stabilisent les intermédiaires réactionnels. Au contraire, en catalyse basique, ils peuvent réagir avec les nucléophiles

et donc diminuer leur réactivité. Dans ce cas précis, il est intéressant d'utiliser un solvant polaire aprotique (ex. : cétone, sulfoxyde), stabilisant l'intermédiaire sans réagir avec les nucléophiles.

Dans le cadre de cette étude, le solvant de synthèse sera l'éthanol afin de simplifier le système, mais également d'utiliser un produit de toxicité limitée et d'approvisionnement aisé. Il est cependant à noter que ce solvant est tout de même un COV (Composé Organique Volatile) et donc soumis à des obligations environnementales pour son application. La dilution limite les cinétiques de réaction et peut être utilisée pour stabiliser le sol avant son utilisation.

iii. Cas particulier : les alcoxydes de silicium hybrides

Certains alcoxydes portent une, voire plusieurs composantes organiques : on parle de silanes dits organiques ou hybrides.

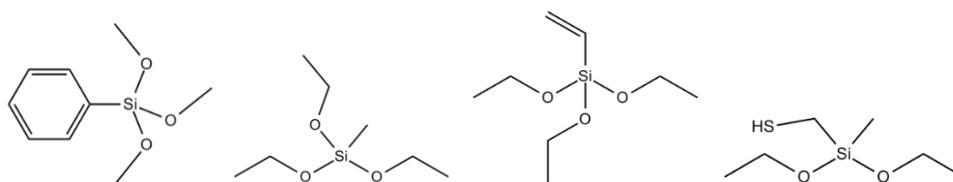


Figure II-3 : Exemples de silanes hybrides, de gauche à droite : phényltriméthoxysilane, méthyltriéthoxysilane, vinyltriéthoxysilane et mercaptométhylméthyl-diéthoxysilane [image source : Gelest].

Outre l'influence évidente sur la gêne stérique et les effets inductifs qui influencent la synthèse comme décrit précédemment, les groupes pendants organiques peuvent jouer deux rôles : modificateur ou formateur de réseau.

- **Modificateurs** : Ce sont des silanes portant des groupements (aryle ou alkyle) ne réagissant pas avec les autres réactifs. On parle de « fonctionnalisation non liante ». Ces groupements impactent la structure par leur effet stérique important, ils peuvent permettre de diriger la morphologie vers des réseaux plus linéaires et moins denses en catalyse acide. Ces groupes apportent aussi des propriétés d'hydrophobie à l'hybride ou à la surface traitée en monocouche.
- **Formateurs** : il s'agit de silanes portant des groupements organiques pouvant réagir entre eux ou avec une résine ajoutée au mélange pour former des liaisons covalentes par polymérisation (ex. : amine, vinyle, époxy, etc.). Ces molécules, autrement appelées « agents de couplage » ou « fonctionnalisations liantes » sont garantes d'une bonne intégration et dispersion des phases de silice au sein d'une matrice organique, et ont un impact important sur la cohésion de l'hybride. Ils permettent de fabriquer des hybrides de classe II.

Les agents de couplage permettent de créer un lien covalent entre un domaine de phase organique et inorganique. Ces composés sont donc plus largement utilisés pour la modification des interfaces entre une matrice et un substrat ou entre des inclusions et une résine.

Une formulation hydrolysée et condensée d'alcoxyde hybride est déjà en soit un composite à l'échelle moléculaire. Il est possible d'aller plus loin en dispersant ce composite dans une matrice hôte (polymère ou elle-même hybride) possédant d'autres caractéristiques. Dans la suite de cette étude, on parlera de base sol-gel.

II.2.3 Choix de formulations des nanocomposites de base sol-gel

Comme vu précédemment, pour notre application, nous cherchons globalement à renforcer une matrice polymère tout en conservant ses propriétés de mise en forme (photo-paternabilité, étalement en voie liquide, etc.). L'objectif est donc de réaliser une formulation basée sur un mélange de précurseurs organiques (monomères et oligomères) associé à une dispersion de silice. Les formulations seront développées selon le modèle suivant (Tableau II-1) :

Composant	Effet
Précurseurs organiques : oligomères et monomères photo-polymérisables	Fabrication de la matrice organique hôte. Petites molécules limitant la viscosité et améliorant la facilité de dispersion des inclusions
Inclusion de silice	Renforcement de la matrice polymère.
Agent de couplage silice-résine	Création d'un hybride de classe II : cohésion et dispersion des inclusions.
Solvant alcool, additif	Modulation de la viscosité, stabilité, mouillabilité.

Tableau II-1 : choix de formulation général des nanocomposites développés dans cette étude.

i. État de l'art des formulations appliquées sur OLED

Dans le chapitre I, nous avons détaillé l'état de l'art de la recherche et ainsi que quelques solutions commerciales utilisant des couches organiques-inorganiques en tant que matériaux d'encapsulation à visée de protection des dispositifs électroniques organiques (Tableau 1-3, Tableau I-4).

Il n'existe pas de stratégie de formulation de composite type pour l'application sur OLED. Les laboratoires KERI et KAIST utilisent principalement une base de résine époxy intégrant des silanes et des nanoparticules fonctionnalisés époxyde également, compatibles avec un séchage thermique et UV en fonction des formulations. Ces matériaux sont utilisés sur des supports laminable^{9,10} et en tant que couches d'interface d'architecture multicouche barrière¹¹ sans modification notable de la formulation. D'autres études, utilisent une base acrylate^{12,13}, ou encore une phase hybride polysiloxane¹⁴.

Dans le système multi-barrière, les propriétés barrières sont principalement assurées par les dépôts inorganiques soit, dans notre cas, par les couches aluminées par ALD. Les matériaux composites sont utilisés en tant que couches d'interface, pour cela, les propriétés intrinsèques recherchées concernent principalement l'obtention d'une faible rugosité de surface, et une haute teneur en inclusion inorganique, tout en limitant au maximum la porosité de la couche. Le matériau doit être compatible avec un dépôt d'épaisseur inférieure au micromètre. Pour notre application, nous recherchons également une haute stabilité en stockage des formulations et la possibilité d'utiliser le procédé de photolithographie.

Ces caractéristiques sont donc communes avec le cahier des charges minimum prévu pour les composites utilisés en protection mécanique de surface. Nous définirons dans la suite plusieurs formulations, qui seront évaluées à la fois pour les caractéristiques de protection mécaniques et de passivation.

i. La composante organique

Pour partir sur une base simplifiée, le poly(acrylate) a été choisi comme matrice hôte. Cette gamme de matériaux est souvent utilisée dans la fabrication de vernis de protection pour son excellente tenue environnementale (corrosion, UV, etc.). Les précurseurs sont par ailleurs très solubles en milieu aqueux et alcool et peuvent être condensés par voie photochimique et thermique. Le matériau final possède

une excellente transmission optique dans la gamme visible (> 90 %), qui est également supérieure au verre et aux autres polymères dans la gamme proche UV. Transparent et résistant, ce matériau est également connu sous le nom commercial de Plexiglass® pour le polyméthyl méthacrylate. Le large choix de monomères et d'oligomères commerciaux et leur utilisation par Polyrise, le partenaire industriel expert chimiste du projet, ont également motivés cette sélection.

Pour les formulations qui seront décrites par la suite, nous avons testé l'impact de la nature des précurseurs acrylates sur les propriétés mécaniques. Ce paramètre s'est révélé moins prioritaire en comparaison de l'impact des inclusions de silice, l'étude ne sera donc pas détaillée. La focalisation de cette étude porte donc sur ce second paramètre bien que l'optimisation fine de la matrice organique pourrait faire l'objet d'études complémentaires.

Le choix d'une polymérisation radicalaire et non ionique ¹⁷, comme c'est le cas pour les résines époxy, est également apparu comme plus pertinent pour la création de motifs. Dans le cas d'une photo-polymérisation radicalaire, les étapes de réaction (initiation, propagation et terminaison) s'arrêtent rapidement à la fin de l'irradiation. Or, dans le cas d'une photo-polymérisation ioniques, les chaînes ne réagissent pas entre elles et les réactions de terminaison sont lentes ; les réactions se poursuivent dans le temps et l'espace après la fin de l'irradiation, pouvant diminuer la résolution. Cette réactivité accrue est souvent caractérisée de polymérisation « vivante ». Par ailleurs, la compatibilité entre les photo-initiateurs ioniques (acides de Bronsted) et le circuit OLED était mal connue et laissait craindre une migration d'espèces.

ii. Méthode d'intégration des inclusions dans la matrice

La résine utilisée possède donc des fonctionnalités acrylate en vue d'une photopolymérisation radicalaire. La fonctionnalité des agents de couplage doit donc correspondre. Dans cette étude nous proposerons l'utilisation d'alcoxydes de silicium organiques : acrylates (MEMO), vinyle (VTES) ou thiol (MTMO) (Figure II-4).

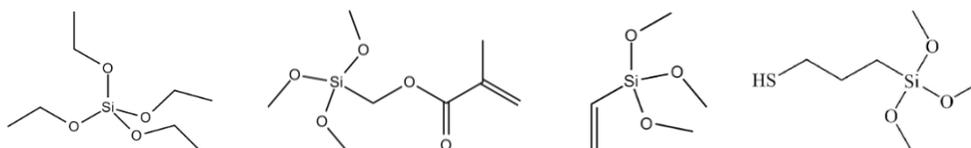


Figure II-4 : De gauche à droite : tetraéthoxysilane (TEOS), (3-méthacryloyloxypropyl)triméthoxysilane (MEMO), vinyltriméthoxysilane (VTES) et (3-mercaptopropyl)triméthoxysilane (MTMO).

Afin de contrôler au plus fin la morphologie de l'hybride, nous n'utiliserons pas de nanoparticules d'origine commerciale, dont les caractéristiques physiques et chimiques peuvent varier en fonction des fournisseurs et des lots. Tous les systèmes inorganiques décrits dans cette étude sont formulés par le procédé sol-gel avec comme réactif unique ou principal le tetraéthoxysilane (TEOS).

D'après l'étude bibliographique portant sur ce système, il existe deux possibilités de synthèse des inclusions de silice : *in-situ* ou *ex-situ* par rapport à la matrice organique hôte. Ce qui revient à faire réagir les alcoxydes de silicium en mélange avec la résine ou bien séparément en faisant l'ajout par la suite.

Par ailleurs, des différences apparaissent en termes d'étapes de synthèse. Certaines formulations sont basées sur une synthèse en une seule étape : les précurseurs et l'agent de couplage réagissent ensemble. D'autres méthodes préconisent, au contraire, des synthèses successives avec d'abord la formation du réseau de silice, puis la fonctionnalisation.

▪ **Fonctionnalisation du polymère ou de la silice ?**

La fonctionnalisation du polymère consiste à pré-polymériser les monomères de la résine avec la partie organique de l'agent de couplage avant d'éventuellement rajouter du TEOS pour renforcer les phases de silice. La littérature décrivant ces systèmes est riche et issue pour l'essentiel d'une approche polymériste.

Belon *et al.*¹⁸ ont en particulier décrit une formulation sans solvant d'un mélange MEMO-acrylate dans laquelle la partie organique et la partie silice sont respectivement polymérisées par des photo-initiateurs cationiques et radicalaires. L'humidité nécessaire à la réaction provient de l'air ambiant. Dans ce cas, l'agent de couplage agit comme un agent de renforcement et augmente la ramification et la densité du polymère. L'étude montre que la dureté a ainsi pu être augmentée, sans compromettre la souplesse du matériau. La température de transition vitreuse est également augmentée. G. Malucelli et E. Amerio ont également décrit des formulations de ce type, dont en particulier une étude à visée de protection barrière avec une augmentation du temps de diffusion de 90 % par utilisation d'un revêtement hybride en rapport à la perméabilité d'un substrat PET classique¹⁹. Une étude plus complète, portant sur les propriétés mécaniques de ces formulations hybrides, a été proposée par F. Mammeri et C. Sanchez, présentant les gammes de dureté (0,25-0,85 GPa) et de module d'Young (4,10-9,5 GPa) obtenues²⁰.

De manière générale, l'ajout de silice est assez réduit ; il s'agit plus d'une modification, voire d'un dopage du polymère, que d'un composite à part entière. Bien que la possibilité d'une formulation sans solvant et sans eau soit particulièrement intéressante, ces systèmes impliquent de maîtriser une polymérisation cationique et radicalaire, sachant que la première a été écartée pour les raisons expliquées plus haut. La question de la stabilité et du stockage se pose également, avec la maîtrise de la condensation spontanée des précurseurs hydrolysés dans le mélange. Dans le cadre de cette étude, cette approche polymériste n'a donc pas été envisagée. On préférera la synthèse des phases de silices simples ou hybrides séparément de la polymérisation organique.

▪ **Synthèse en une ou deux étapes ?**

Il s'agit ici de considérer la morphologie de l'hybride de silice. À l'inverse de la précédente, cette méthode présente une approche plus proche de l'ingénierie macromoléculaire. Les phases de silice, purement inorganiques ou hybrides sont construites et stabilisées de manière indépendante, le mélange de précurseurs organiques est ensuite ajouté puis condensé par voie thermique ou photochimique lors de l'utilisation du vernis.

Bommel *et al.*²¹ ont étudié l'influence de l'agent de couplage acrylate MEMO sur la morphologie d'un système silice de base TEOS en catalyse acide et basique. Il est démontré que, dans le cas d'un mélange, l'hydrolyse et la condensation du MEMO dominant celle du TEOS. Ainsi, certains groupements acrylates sont encapsulés dans le gel de silice et ne participent pas à la polymérisation organique. D'une manière générale, la gêne stérique des alcoxysilanes organiques influence les structures de silice formées et réduit la compacité. Quitte à rechercher cet effet, des modificateurs de réseau seront cependant plus adaptés que les agents de couplage.

Bien que des hybrides utilisés pour des applications de protection mécanique aient été formulés avec succès en une étape en utilisant des agents de couplages acrylates²²⁻²⁴ et vinyles^{25,26} ou thiols²⁷, nous opterons dans la suite pour une synthèse en deux étapes : la première correspondant à la formation de la silice et la seconde au greffage des agents de couplage. Ainsi, l'encapsulation et la perte des groupements liants à l'intérieur du réseau devraient être limitées.

▪ Procédé sol-gel *in-situ* ou *ex-situ* ?

Il est reconnu que la synthèse des phases de silice par le procédé sol-gel nécessite un diluant ; il est possible d'utiliser un solvant évaporable ou une résine organique qui sera conservée dans l'hybride.

L'influence de la dilution dans un solvant pour les systèmes TEOS-MEMO a été étudiée par Shang *et al.* ²². Sans dilution, deux phases créent une émulsion lors de l'hydrolyse, étant donné la faible solubilité des alcoxy-silanes dans l'eau. La réaction est fortement réduite, conduisant à des phases de silice portant peu de silanols (Si-OH), à une granulométrie importante et à une formulation opaque. Moins stable, le système gélifie plus aisément. Nous opterons donc pour une dilution. Dans le cas d'une synthèse dans un milieu de résine, on parle souvent de « diluant réactif ». Comme vu précédemment, la constante diélectrique et donc la nature du solvant sont très importantes sur les cinétiques de réaction. Malgré le fait que la gêne stérique des précurseurs polymères peut limiter les réactions d'hydrolyse et de condensation, l'avantage principal de cette synthèse réside dans une dispersion accrue des phases de silice dans le composite et d'une interaction favorisée avec la résine ²⁸⁻³⁰. Pour une gamme de matériaux dans laquelle la nature des interfaces est primordiale, cette synthèse offre un cas idéal. D'un point de vue pratique, il est plus simple d'effectuer les synthèses dans un milieu connu et ne risquant pas de changer au fil des formulations, par évolution de la nature de la résine ou de la quantité intégrée. Bien que préférant la première méthode, nous avons malgré tout sondé les différences entre les synthèses *ex-situ* et *in-situ*, les résultats seront rapidement décrits par la suite en partie 0-ii.

iii. Bilan : plan de synthèse

L'objectif est donc de réaliser la synthèse en deux étapes d'inclusions de silice par procédé sol-gel, puis de greffer dans les mêmes conditions catalytiques des agents de couplage alcoxy-silanes organiques sur la silice (Figure II-5). Ces phases organiques-inorganiques fonctionnalisées et préparées *ex-situ* sont ensuite dispersées dans un mélange de précurseurs acrylates. Un photo-initiateur radicalaire adapté au système acrylate et à la source de photo-polymérisation est ajouté au vernis ¹⁷.

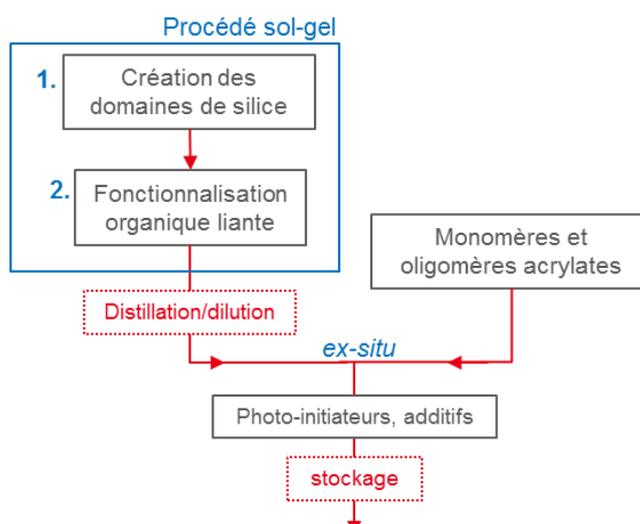


Figure II-5 : représentation schématique de la synthèse des nanocomposites organiques-inorganiques.

La composition en solvants ainsi que la valeur de l'extrait sec ⁱ sont ajustées par distillation (élimination, notamment du méthanol) et dilution (ajout, solvant alcool). Shang *et al.* ²² ont étudié l'influence de la distillation pour un système silice-acrylate en catalyse acide. Ils ont démontré une influence sans appel de l'extrait sec, engendrant une diminution de la stabilité en stockage à mesure que la valeur augmente. Ce résultat n'a cependant été lié ni à la température, ni à la durée de la distillation, mais uniquement au taux de solvant. Dans notre étude, les vernis seront cependant distillés dans les mêmes conditions ⁱⁱ.

L'objectif est de définir un procédé relativement simple et fiable, adaptable à plusieurs échelles de formulation et permettant le stockage du vernis avant utilisation. Cette méthode est décrite dans la littérature par quelques groupes de recherche et détaillée dans les références suivantes.

▪ **En voie acide**

Les synthèses (Tableau II-2) décrivent principalement une catalyse avec utilisation d'acide chlorhydrique et un agent de couplage acrylate. Une dureté bien supérieure est obtenue par l'agent de couplage vinyle, mais aucune étude ne compare directement différents types de fonctionnalisations liantes dans des conditions similaires de synthèses en deux étapes. Pour deux études, les taux d'agent de couplage choisis correspondent à moins d'un quart de la quantité molaire de TEOS.

Source	Procédé sol-gel		Résine acrylate	Substrat épaisseur et condensation	Résultats marquants
	Catalyse	Ratio molaire TEOS:couplage	Ratio molaire inorga/organ.		
31,32	HCl	1 : 0,05-0,2 Acrylate	Methyl methacrylate, 1:0,25	PET, 2-6µm, 90 ° C/3h.	Transparence > 92 %, dureté 0,6- 1,4 GPa, rugosité 0,2 nm. Étude par nano-indentation.
33	HCl	1 : 0,25 Acrylate	Divers.	PET, 100 µm, 60 ° C/10min + UV.	Tg=155°C, taux de silice idéal de 40%wt, stabilité 5-35 jours.
34,35	HCl	1 : 5 Acrylate	Divers, 1 : 1-5	PC, 40µm, UV 1,6 J/cm ²	Tg=60-70°C, Étude par nano- indentation. Importante étude morphologique, WVTR 0,96 g.cm ⁻² . jour ⁻¹ , OTR 159 cm ² .m ⁻² .jour ⁻¹
36	HNO ₃	Variable, vinyl	Aucune	PI, silicium, 25 µm ; 150 ° C/1h.	Dureté crayon 9H, morphologie, importante fissuration.

Tableau II-2 : État de l'art des synthèses ex-situ en deux étapes de systèmes silice acrylate en catalyse acide.

ⁱ L'extrait sec peut être défini comme le pourcentage massique en espèces non volatiles dans une formulation diluée. L'équipement permettant de mesurer l'extrait sec d'un échantillon est une balance, chauffant à une température donnée et permettant l'élimination des espèces volatiles. La quantité résiduelle de produits stabilisés après évaporation correspond à l'extrait sec du volume étudié. Dans notre cas, les produits volatils correspondent aux solvants, aux catalyseurs ainsi qu'aux silanes non condensés. Au contraire, l'extrait sec est constitué des résines acrylates et des phases de silice. Cette valeur est seulement indicative, car l'évaporation des solvants force en partie la condensation des silanes hydrolysés. Il n'est pas possible de connaître le taux de condensation atteint à partir de l'extrait sec, toutefois cette mesure rapide est un bon indicateur de l'avancement d'une synthèse.

ⁱⁱ : Distillation sous vide (150 mbar) du mélange chauffé à 60 °C jusqu'à obtention d'une valeur d'extrait sec définie. Si nécessaire, dilution immédiate sous agitation dès le retour en température ambiante.

L'acide chlorhydrique en tant que catalyseur est un problème pour notre application à cause de son action corrosive sur le matériel et sur les couches aluminées barrières ($pK_a = -6,3$)ⁱ. Il n'est pas possible de rectifier le pH sans déstabiliser la formulation. Dans l'étude suivante, une alternative en catalyse acide sera développée en utilisant un acide faible : l'acide acétique, compatibleⁱⁱ dans certaines proportions avec nos équipements ($pK_a=4,75$).

Par ailleurs, il est à noter que le revêtement doit présenter un rendu lisse et de qualité optique uniforme. Or, lors du séchage, les systèmes hautement réticulés contenant un mélange de précurseurs de différentes tailles tendent à produire des ridules³⁷. Lors de la réticulation du matériau, les précurseurs moins réactifs ou de plus petite taille peuvent migrer dans les zones moins densément reliées, créant des inhomogénéités se traduisant en surface par des rides ; ce phénomène est bien connu de l'industrie des revêtements et communément appelé « peau d'orange ». De nombreux additifs permettent de corriger ce rendu en immobilisant les réactifs. Dans notre cas, les additifs convenables sont le plus souvent des copolymères siloxanes, stables au long terme pour un pH supérieur à 4ⁱⁱⁱ. Nous avons donc le choix entre prévoir une formulation compatible avec cette acidité ou bien envisager l'ajout de l'additif à la formule juste avant utilisation, sans stockage possible. La première option est retenue par simplicité.

▪ **En voie basique**

D'autres auteurs décrivent à l'inverse des systèmes silice-acrylate basés sur des nanoparticules (Tableau II-3). La première possibilité est d'utiliser des particules commerciales (fumées de silice, silice d'hydropyrolyse, de précipitation, etc.). Cependant, en pratique très peu de données sont disponibles sur la taille, la dispersion, le solvant et l'état de surface de ces systèmes, et ces paramètres peuvent être très variables en fonction des fournisseurs, ce qui limite l'approvisionnement. En particulier, Bauer *et al.*³⁸ ont décrit dans de nombreux documents des systèmes basés sur des nanoparticules de silice sèche pour des revêtements de protection mécaniques.

Source	Procédé sol-gel		Résine acrylate	Substrat épaisseur et condensation	Résultats marquants
	Taille des NPs	Ratio molaire TEOS:couplage	Ratio molaire inorga/organ.		
39,40	30- 75 nm	1 : 0,2 Acrylate	65 : 35	Verre, 20-40 µm, UV	Homogénéité augmente avec la diminution de taille des NPs. Haute transmission >90 % dans le visible.
41	20 nm	1 : 0,2 Acrylate	0-80 %wt (NPs modifiées)	Verre, 3 µm, UV 1,4 J/cm ²	Nanoindentation : dureté 0,4-0,6 GPa, rugosité < 1 nm, transmission dans le visible > 90 %.

Tableau II-3 : État de l'art des synthèses Stöber de systèmes silice-acrylate avec fonctionnalisation de surface des nanoparticules.

La seconde possibilité est d'appliquer le procédé sol-gel en catalyse basique pour permettre la création de nanoparticules mono-disperses. Ce cas particulier, effectué en milieu eau-alcool, est appelé procédé ou synthèse Stöber⁴². Le catalyseur utilisé est usuellement l'ammoniaque. La suspension colloïdale ainsi créée peut-être fonctionnalisée puis intégrée dans un hybride de la même manière que les autres formulations développées en voie acide. La difficulté principale de ce type de

ⁱ La constante d'acidité (K_a) est utilisée pour qualifier la force d'un acide en solution aqueuse et exprimée sous la forme logarithmique (pK_a). Plus la valeur est faible, plus l'acide est fort. On parle d'acide faible (à l'opposé d'acide fort) pour $pK_a > -1,75$ à 25 °C

ⁱⁱ D'après les tables de corrosion des aciers inoxydables du fabricant Lavergne.

ⁱⁱⁱ En pratique, nos essais ont montré une stabilité de 2 jours pour $pH=2$ et illimitée pour $pH=3,5$.

synthèse réside dans la création de la suspension colloïdale. Les auteurs s'accordent cependant sur le fait que diminuer la taille des particules augmente l'homogénéité et la cohésion. Des phases de silice denses et définies devraient par ailleurs être favorables du point de vue des propriétés barrières.

Im *et al.*⁴³ sont allés encore plus loin dans la formulation de composite silice-acrylate en intégrant des nanoparticules fonctionnalisées, préparées par le procédé Stöber en voie basique, avec un gel polymérique préparé par voie acide. Une très bonne robustesse et une excellente dureté crayon de 9H ont été décrites. À notre connaissance, il s'agit du seul système de ce type actuellement proposé dans la littérature combinant deux synthèses pourtant antagonistes.

▪ **Bilan**

En conclusion, notre objectif dans cette partie sera de proposer plusieurs formulations à partir du procédé sol-gel. Nous étudierons des systèmes par voie acide et basique avec pour objectif l'obtention de formulations simples et stables possédant une haute transparence et une résistance maximale à l'abrasion de surface.

II.3 CP1 : NANOCOMPOSITES BASES SUR UNE SILICE POLYMERIQUE - VOIE ACIDE

Comme vu précédemment, la plupart des formulations en catalyse acide décrites dans la littérature sont basées sur l'utilisation d'acides forts. C'était également le cas des premières formulations de test de notre partenaire expert chimiste Polyrise. Notre objectif dans cette partie est de définir une nouvelle formulation en catalyse acide faible sur la base de la formulation Polyrise initiale, puis d'optimiser les différents composants : agent de couplage, taux de résine, solvants et photo-initiateurs.

▪ Méthode de synthèse : composite N° 1

La première étape du procédé sol-gel est effectuée comme suit : un mélange de TEOS, d'éthanol de grade technique (96 %), d'eau déionisée et de l'acide catalyseur est placé sous agitation à 35 °C. Le ratio molaire TEOS:H₂O est fixé à 1:4 en prenant en compte l'eau apportée par les solvants. Dans le cas de la catalyse acide chlorhydrique (HCl), le pH est inférieur à 1, dans le cas de la catalyse acide acétique (AcOH) il est mesuré à 3,5. La formation de la phase de silice et l'avancée de la synthèse sont suivies par mesure de l'extrait secⁱ. La durée de la synthèse est ainsi ajustée jusqu'à stabilisation : 2 heures en catalyse HCl et 8 heures en catalyse AcOH.

Dans un second temps, l'agent de couplage est ajouté au mélange de TEOS préhydrolysé, sauf précision contraire il s'agit de la version acrylate (MEMO). Le ratio molaire TEOS:couplage est classiquement fixé à 1:0,24. Cette valeur peut être modulée dans l'étude, se référer aux indications des figures. Le mélange est placé sous agitation à 35 °C pendant 18h. L'hybride organique-inorganique ainsi obtenu par le procédé sol-gel est ensuite distillé sous vide (150mbar) à 60 °C pour éliminer le méthanol relargué par les agents de couplage. Le mélange est ensuite de nouveau dilué par un solvant alcool pour ajuster la valeur d'extrait sec, puis refroidi jusqu'à température ambiante.

L'hybride sol-gel est ensuite mélangé avec les précurseurs acrylates, les photo-initiateurs et les additifs. Le ratio massique organique-inorganique est classiquement fixé à 1:0,5, cette valeur est également modulée dans l'étude. L'extrait sec final des formulations est fixé à 35 %.

Lors de l'étude préliminaire des formulations, les vernis sont appliqués par spin-coating sur des lames de microscope en verre nettoyées à l'éthanol, avec une épaisseur de 4,5 µm. Les films sont séchés 2 min à 90 °C dans une étuve, puis condensés sous lumière UV jusqu'à 4 J/cm².

ⁱ cf. définition p.74.

II.3.1 Changement de catalyse

Changer le pH de synthèse ainsi que la nature même du catalyseur influence considérablement les caractéristiques du réseau de silice. Pope et Mackenzie⁵ comparèrent l'hydrolyse du TEOS pour différentes natures d'acides catalyseurs dont l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide acétique (AcOH). Normalement, dans le cas d'une catalyse acide faible, la cinétique de réaction est plus faible et les précurseurs devraient donc s'hydrolyser et former le réseau plus lentement. Or, les auteurs observèrent un temps de gel similaire : 92 h et 72 h pour les catalyses HCl et AcOH effectuées dans les mêmes conditions, malgré un pH initial mesuré respectivement tel que <0,5 et valant 3,7. Ce phénomène est expliqué par la formation d'un intermédiaire réactionnel : la molécule d'AcOH réagit sur une fonction alcool pour former un silyl ester. La réaction d'hydrolyse devient indépendante du pH et est ainsi favorisée.



Eq. II-9 : Possibilité de mécanisme catalytique de l'acide acétique sur un tétraéthoxysilane⁵.

La réaction d'hydrolyse est donc soumise à deux phénomènes d'effets opposés : la cinétique décroît avec l'effet du pH alors qu'elle augmente avec l'effet catalytique du groupement acide. Par ailleurs, la réaction de condensation est favorisée avec l'augmentation du pH.

i. Cinétique de réaction

Dans notre cas, on observe clairement que, malgré l'effet catalytique de l'acide acétique, la cinétique d'hydrolyse est bien plus faible pour cette catalyse que dans le cas de l'acide chlorhydrique. L'extrait sec est mesuré par prélèvements réguliers du volume de synthèse (Figure II-6).

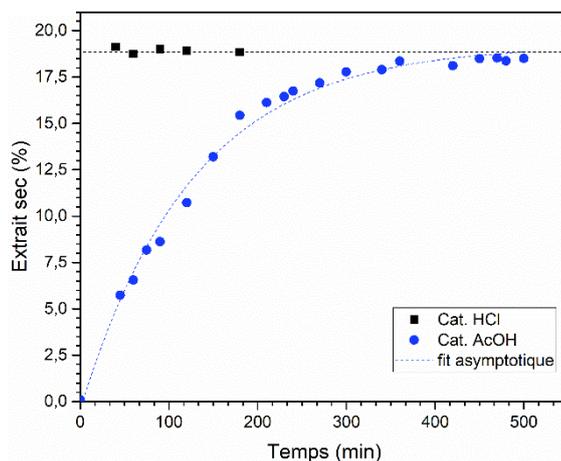


Figure II-6 : Suivi au cours du temps de l'extrait sec de synthèse lors de la première étape de synthèse.

Il eut été possible d'accélérer la catalyse en augmentant le taux d'acide acétique dans le milieu. Nous avons cependant préféré conserver ces conditions pour ne pas augmenter la concentration en acide dans la formulation et ainsi conserver la compatibilité avec l'additif de tendu de surface et la surface alumine de l'OLED.

ii. Stabilité en stockage

Le changement de pH et de catalyseur apporte une difficulté majeure : la perte de stabilité en stockage des formulations. Contrairement aux travaux de Pope et Mackenzie⁵, nos systèmes ne présentent pas un temps de gel similaireⁱ et la version en catalyse acide faible est beaucoup moins stable dans le temps.

▪ Stabilité de l'intermédiaire hybride sol-gel TEOS-MEMO

La version initiale en catalyse acide chlorhydrique (pH <1) est classiquement diluée et stockée avec un extrait sec de 35 %, sans ajout de résine. On observe une augmentation de 3 mPa.s en trois mois pour une viscosité initiale de 9 mPa.s. La formulation est parfaitement fluide pour une application en spin-coating, l'épaisseur varie peu et la formule est considérée comme stable.

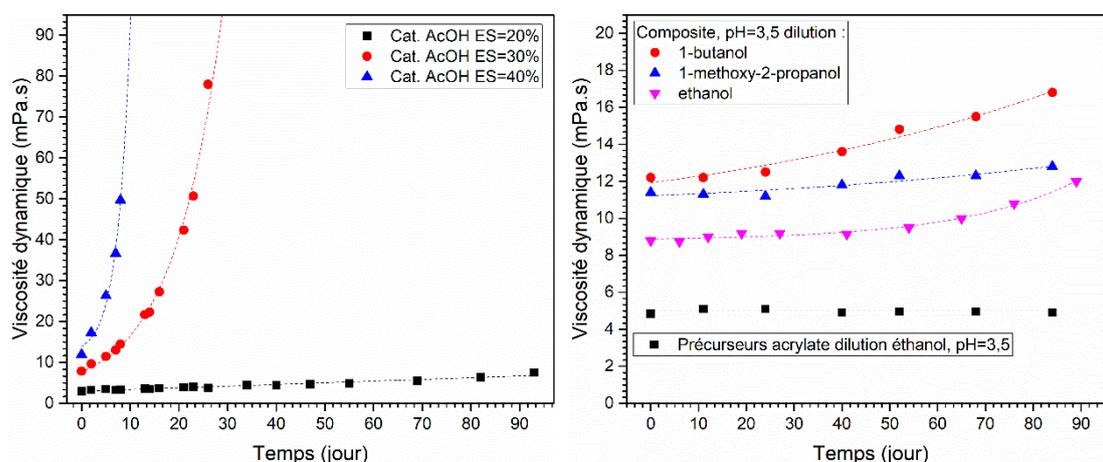


Figure II-7 : (a) Évolution de la viscosité dynamique au cours du temps pour diverses dilutions de formulation en catalyse acide acétique sans ajout des précurseurs organiques, (b) Augmentation de la viscosité initiale au cours du temps pour des formulations complètes, contenant la résine organique, diluées avec différents solvants (ES=35%).

La nouvelle version en catalyse acide acétique (pH = 3,5) est moins stable dans le temps. Pour une dilution à 30 % d'extrait sec, la formulation atteint son point de gel en environ un mois (Figure II-7-a). Pour un extrait sec de 20 %, la viscosité dynamique augmente de 3 mPa.s mais la formule ne s'épaissit pas. Cette évolution est toutefois non négligeable et caractéristique d'une poursuite de condensation et d'un changement de structure. Sous cette forme, avec un extrait sec de 20%, la formulation incomplète peut être considérée stable en stockage, toutefois, l'impact sur les caractéristiques du composite final devra être évalué après l'optimisation finale de la formulation.

▪ Stabilité de la formulation complète SiOx-acrylate

Après la synthèse de l'hybride de base sol-gel, les formulations sont distillées afin de poursuivre la condensation et d'éliminer une partie du méthanol émis par l'agent de couplage ; une partie du solvant est remplacée par un autre. Trois solvants alcools polaires et protiques, suffisamment volatiles pour ne pas perturber le dépôt sont donc sélectionnés : l'éthanol, le 1-méthoxy-2-propanol et le 1-butanol. La formulation est complétée par la résine, les photo-initiateurs et les additifs.

ⁱ Dans cette étude, le temps de gel des formulations est évalué par mesure, au cours du temps, de la viscosité dynamique à 25 °C. La mesure est effectuée en utilisant un viscosimètre Brookfield à vitesse de rotation, et donc taux de cisaillement, imposée. Dans la gamme de mesure, les fluides sont considérés Newtonien. Au cours de l'étude, les formulations sont conservées en stockage à 5 °C.

D'après notre étude (Figure II-7-b)), la formulation totale est légèrement plus sujette à une augmentation de viscosité dans le cas d'une dilution 1-butanol qu'éthanol, mais au contraire, est plus stabilisée pour une dilution 1-methoxy -2-propanol. Toutefois, l'augmentation de viscosité mesurée n'est que de quelques mPa.s au bout de trois mois, ce qui reste faible. Par ailleurs, aucune évolution flagrante des propriétés mécaniques des dépôts n'a été observée au cours des différentes études. Le témoin acrylate, formulé à partir des précurseurs dilués en milieu acide, permet également d'exclure une instabilité de la résine.

Plusieurs phénomènes peuvent être pris en compte : les réactions d'alcoololyse (re-estérification et transestérification), la modification de l'acidité du milieu (pKa), la modification de la solvabilité (polarité), ou la modification de la viscosité initiale. En pratique, sachant notre système déjà condensé, le paramètre le plus pertinent semble le second, car la stabilité des formulations évolue tel que 1-methoxy -2-propanol > éthanol > 1-butanol et les pKa sont respectivement de 14,4, 15,9 et 16,1. L'évolution est similaire. Par ailleurs, les réactions d'alcoololyse sont lentes et faibles et la viscosité n'explique pas l'évolution expérimentale. L'augmentation de l'acidité par les solvants, ou par modification du pH, permet de stabiliser le système, mais dans cette étude, la compatibilité à l'acide des additifs utilisé limite la gamme accessible.

iii. Analyse spectroscopique

Le changement de catalyse est clairement impactant sur les cinétiques de réaction, nous devons maintenant évaluer la portée de ces modifications avant d'étudier, par la suite, l'impact sur les propriétés morphologiques et mécaniques. Le détail des méthodes et des attributions est présenté en annexe A.1 et A.2.

▪ Condensation inorganique

- Spectrométrie ^{29}Si -RMN

Le mélange ne comportant que deux types de silanes (TEOS et MEMO), l'attribution des spectres ^{29}Si RMN (*Résonance Magnétique Nucléaire de l'isotope ^{29}Si*) est assez aisée (cf. Annexe A.1). Comme vu précédemment, les massifs sur la gamme 80-110 ppm correspondent aux espèces Q_n , donc aux dérivés du TEOS et les massifs sur la gamme 45-70 ppm aux espèces T_n dérivés du MEMO (Figure II-8, Tableau II-4). Malgré tout, notre incertitude de mesure est trop grande pour étudier finement l'hydrolyse des espèces. Toutefois, une tendance se démarque clairement : les espèces sont en moyenne moins condensées dans le cas de la catalyse acide acétique que pour la catalyse acide chlorhydrique.

Dans le premier cas, l'apparition de nouveaux groupements, centrés sur -41,8 ppm et présents autour de -85 ppm est clairement observable. Ces contributions correspondent respectivement aux espèces T_0 et Q_1 . Après la synthèse en catalyse acide acétique, le milieu contient donc de manière non négligeable des espèces non condensées, et plus probablement non hydrolysées. Par ailleurs, la proportion T_1 , Q_1 et Q_2 augmente ; il est possible que ces espèces n'ayant peu ou pas réagi soient piégées dans le réseau. Dans tous les cas la structure n'est pas purement achevée, ce qui peut être source d'instabilité. Le degré de condensation (D_c) décroît, en particulier pour l'étape de fonctionnalisation au MEMO. L'étape de greffage subit une importante baisse du degré de condensation (D_c , cf. Annexe A.1) avec seulement 56 % contre environ 76 % en catalyse acide fort. La proportion de molécules de MEMO faiblement condensées augmente. Ce résultat peut avoir plusieurs causes : diminution du nombre de sites de greffage sur les pelotes de silice, gêne stérique empêchant le greffage, réactivité du greffon plus faible, homo-condensation favorisée. La principale conséquence pouvant être une baisse de cohésion et des propriétés mécaniques globales de l'hybride.

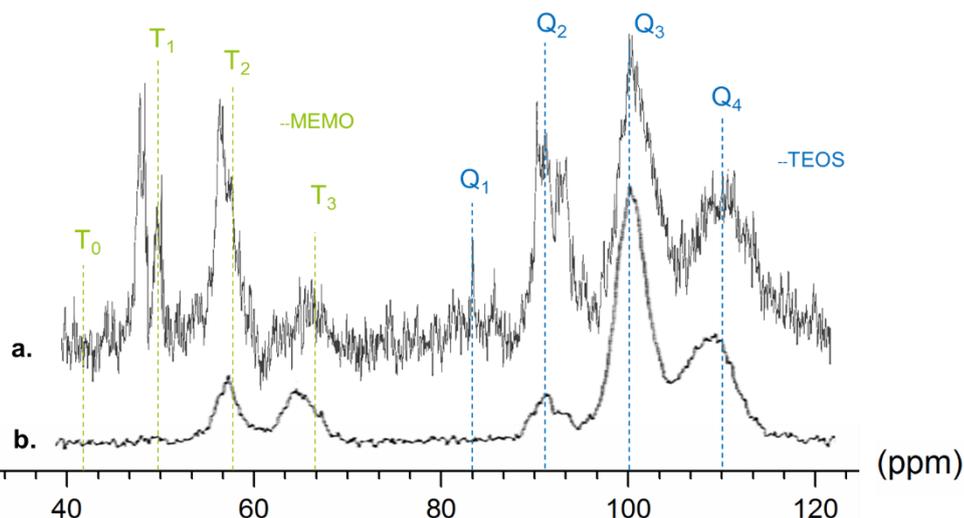


Figure II-8 : Spectroscopie RMN du silicium (^{29}Si) des hybrides sol-gel fonctionnalisés MEMO en : (a) catalyse acide acétique et (b) catalyse acide chlorhydrique.

Espèce		TEOS				MEMO			
Attribution		Q4	Q3	Q2	Q1	T3	T2	T1	T0
δ (ppm)		-110	-101	-92	-83,5	-66	-58	-50	-42
Cat. HCl	Proportion (%)	31 ± 5	58 ± 4	10 ± 1	.	36 ± 10	58 ± 9	6 ± 5	.
	Dc (%)	80 ± 2				76 ± 7			
Cat. AcOH	Proportion (%)	36 ± 2	42 ± 2	20 ± 3	2,5 ± 1	7,8 ± 0,1	52 ± 2	40 ± 2	< 1
	Dc (%)	77 ± 2				56 ± 1			

Tableau II-4 : Intégration et analyse des contributions des silanes mesurées en RMN ^{29}Si dans le cas des catalyses HCl et AcOH. Reproductibilité sur 2 mesures.

Bien que légèrement plus faible, le degré de condensation atteint lors de la première étape n'est pas tant impacté par le changement de catalyse. A l'incertitude près, le pourcentage de silice Q_4 correspondant au réseau parfait est équivalent pour les deux types de catalyse. En proportion, le nombre de Q_1 et Q_2 augmente : le réseau ainsi formé est donc supposément un peu moins réticulé et moins dense. Cependant la qualité du greffage est à prendre en compte ; celle-ci est moins importante, le réseau de silice apparaîtra, de fait, moins réticulé. Avec cette simple mesure ^{29}Si RMN, il est compliqué de conclure sur la morphologie réelle du réseau de silice, il est cependant possible d'affirmer que la qualité de l'ancrage des agents de couplage est plus faible.

- Spectrométrie FTIR

La spectrométrie FTIR (*Fourier-Transformed Infra-Red*) permet d'étudier la structure de l'hybride (cf. Annexe A.2). Dans le cas de la formulation non condensée (Figure II-9, b), le changement de catalyse provoque une diminution de l'intensité des massifs à 580, 960, 1070 et 1150 cm^{-1} correspondant aux phases de silice. Les autres contributions, concordant principalement aux phases organiques et aux solvants, restent inchangées. Ces résultats concordent avec les précédentes analyses ^{29}Si RMN : le réseau de silice est moins développé dans le cadre de la nouvelle catalyse acide acétique.

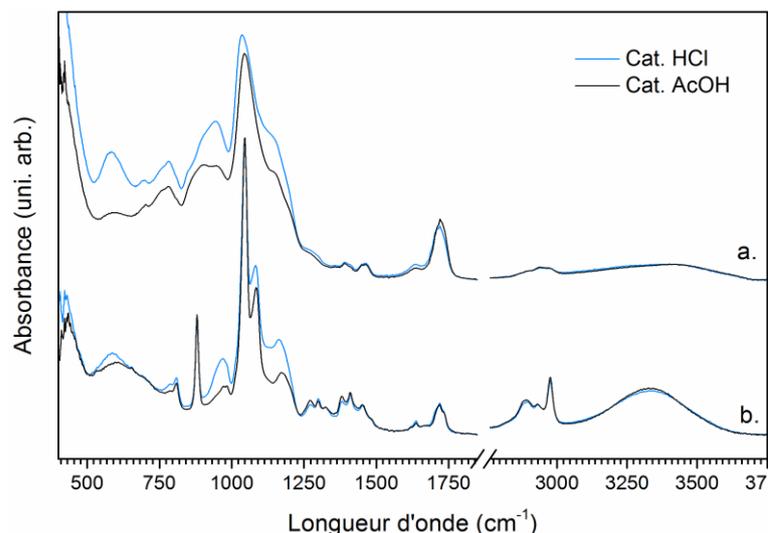


Figure II-9 : Spectres FTIR des formulations obtenues en catalyse acide chlorhydrique (HCl) et acétique (AcOH) pour (a) les films condensés et (b) les vernis liquides.

En proportion des autres signaux caractéristiques du réseau de silice, la bande caractéristique centrée sur 950 cm^{-1} est également plus faible en intensité. Or, d'après Innocenzi *et al.*⁴⁴, cette contribution correspond : au TEOS n'ayant pas réagi, au stretching Si-OH ou au stretching Si-O⁻. La première possibilité est écartée d'après l'analyse ²⁹Si RMN, la bande à 950 cm^{-1} est attribuée aux silanols résiduels. La diminution de l'intensité de ce massif concorde avec une réaction d'hydrolyse défavorisée. Nous supposons que la diminution de la quantité de silanols est en partie à l'origine du taux de condensation plus faible des agents de couplage. Une autre contribution présente en proportion une intensité plus faible : celle centrée sur 580 cm^{-1} . Son attribution fait débat dans la littérature, toutefois de nombreux auteurs la font correspondre aux cycles (SiO)₄ faisant partie des défauts de structure. La diminution est donc en soit encourageante, car ces défauts peuvent conduire à des défaillances mécaniques.

Dans le cas de la formulation condensée (Figure II-9, a), la différence est toujours visible au niveau des contributions de la silice. Il n'est malgré tout pas possible de conclure quant à l'influence du changement de catalyse sur la poursuite de condensation du réseau lors du dépôt. Aucun impact de la température ou du temps n'est observé sur les spectres FTIR ; il est probable que le système soit globalement stabilisé après la condensation UV. Ces observations sont partagées par Yahyaei *et al.*⁴⁵ pour un système similaire. Quand bien même la condensation du réseau de silice serait moins importante avec le changement de catalyse, le système est intrinsèquement figé lors du dépôt. Ce résultat correspond à nos attentes. Toutefois, nous verrons par la suite que certaines conditions environnementales peuvent entraîner une instabilité du matériau.

▪ Condensation organique

L'influence de la silice sur la polymérisation organique fait débat ; certaines études montrent que la présence de la silice limite la dispersion des chaînes et la condensation^{38,46,47}, d'autres au contraire estiment que la présence des phases de silice délaient la vitrification du système et augmentent le taux de conversion^{18,28,31}. Dans cette étude, le taux de silice pure varie de 20 % à 66 %. Le premier cas s'applique : sur toute la gamme observée, le taux de condensation organique (Cf. Annexe A.2) diminue graduellement dû à la gêne occasionnée par la silice (Figure II-10).

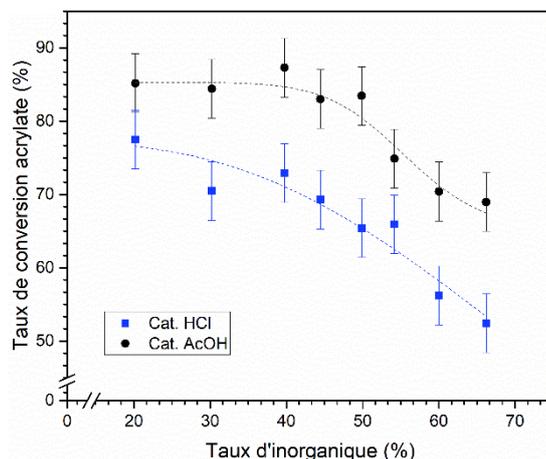


Figure II-10 : Taux de conversion des acrylates en fonction du taux d'inorganique dans l'hybride et de la nature de la catalyse.

Comme vu précédemment, notre méthode de synthèse en deux étapes n'engendre pas de compétition directe entre les condensations organique et inorganique, car le réseau de silice est dans l'ensemble figé lors du mélange. Toutefois, une nuance est observable : le degré de condensation organique entre la catalyse acide chlorhydrique est inférieur sur toute la gamme à celui en catalyse acide acétique.

Premièrement, il est envisageable qu'une partie de l'agent de couplage ne se greffe pas sur les domaines des phases de silice, mais s'homcondense, créant ainsi de fins clusters de MEMO. Ces points peuvent jouer le rôle de nœuds de réticulation et ainsi augmenter le taux de condensation organique³⁰. Par ailleurs, la morphologie de la phase de silice peut jouer sur la mobilité des chaînes et donc le degré de condensation. Enfin, il est également possible qu'en catalyse acide chlorhydrique, les phases de silice plus denses absorbent les UV lors de la polymérisation et créent un gradient dans l'épaisseur se traduisant par une diminution globale du taux de polymérisation. Aucune différence notable n'ayant été observée en analyse UV, cette hypothèse semble moins probable.

iv. Bilan

Pour des raisons de compatibilité avec les équipements de dépôt et avec l'additif de rendu de surface, la catalyse en acide chlorhydrique a été remplacée par une catalyse en acide acétique.

L'étape d'hydrolyse est essentiellement impactée en termes de temps ; le cœur de silice de l'hybride de base sol-gel ainsi obtenu présente une morphologie moins condensée, mais proche de la version initiale. Cependant, l'étape de greffage de la fonctionnalisation liante est moins efficace, que cela soit en raison d'une moindre disponibilité des sites d'accroches (hydrolyse plus faible) ou en raison d'une réactivité moindre du greffon.

Le taux de condensation des acrylates diminue à mesure que le taux d'inorganique augmente dans le matériau. Pour une même composition d'hybride, ce taux est plus faible en catalyse acide chlorhydrique qu'acétique ; il est probable que cette différence soit provoquée par le changement de morphologie des phases de silice.

II.3.2 Balance organique inorganique du composite

En comparaison de la catalyse en acide chlorhydrique, notre nouvelle version en acide acétique est moins condensée, car supposément moins hydrolysée ; la structure est supposément plus ouverte et le greffage moins efficace. Dans le cadre de cette étude, nous faisons varier le taux de résine ajouté à l'hydride de base sol-gel initial. Du à la fonctionnalisation acrylate (TEOS:MEMO = 1:0.24), le taux d'inorganique maximal correspond à 66 %.

i. Évolution des propriétés mécaniques de l'hybride

En fonction de la proportion de silice dans l'hybride, il est normal d'obtenir un comportement différent face à la déformation⁴⁸. Le test de résistance en abrasion ne permet pas de mettre en lumière le comportement élastique (faibles déformations) et correspond principalement au comportement plastique ou en rupture (fortes déformations). Le poly(acrylate) est vitreux à température ambiante, lorsque la phase organique est majoritaire au sein de l'hybride (< 20 %wt), le comportement du composite correspond à celui du polymère, avec toutefois une plus grande aptitude à la déformation ; la résistance en abrasion est légèrement augmentée, mais reste faible.

Plus la proportion d'inorganique augmente et plus les propriétés mécaniques sont reliées à cette phase, donc à la taille et à la composition des inclusions de silice. Lorsque la phase inorganique devient majoritaire au sein de l'hybride, les composites peuvent présenter deux types de comportements : fragile ou plastique. Dans le premier cas, tout comme pour un aérogel, la porosité induite par une condensation incomplète et une mauvaise imprégnation par le polymère tendent à diminuer la ténacité et l'élasticité. Dans le second cas, les sollicitations importantes sont absorbées et la résistance face à la fissuration est plus forte ; les propriétés sont très dépendantes de la qualité du couplage.

▪ Résistance en abrasion

Les tests mécaniques décrits dans cette partie sont détaillés en annexe A.5. Dans le cas présent, l'adhésion (ISO2409) est validée sur verre pour toutes les formulations. La résistance face à l'abrasion de surface augmente avec le taux d'inorganique dans le composite^{20,34} (Figure II-11). Les données sont identiques quelle que soit la nature de la catalyse pour les forts et les faibles taux d'inorganiques, mais la résistance est plus faible dans le cas de la catalyse acide acétique pour les valeurs intermédiaires.

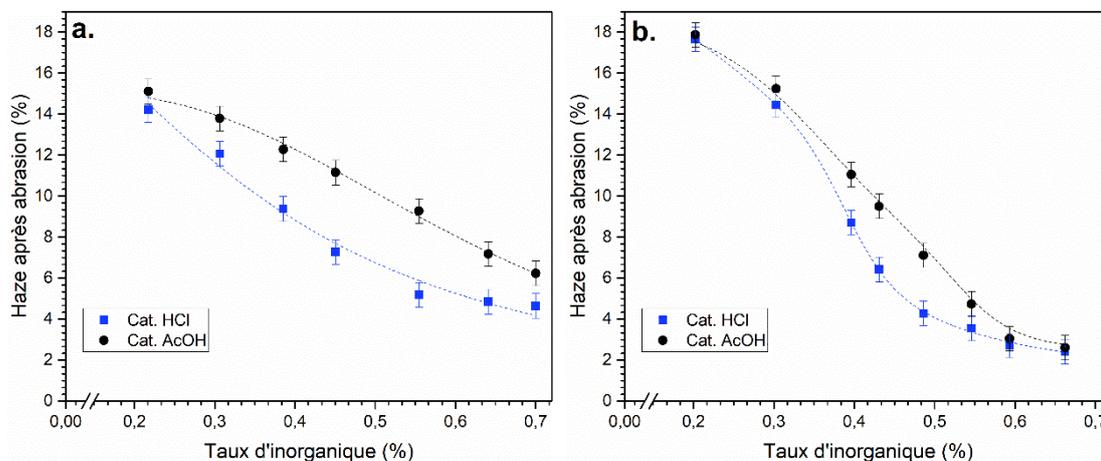


Figure II-11 : Résistance en abrasion des composites préparés en catalyse acide fort et acide faible en fonction du taux d'inorganique dans la formulation : (a) sans distillation et (b) avec distillation.

Bien que la morphologie du cœur de silice soit légèrement différente entre les deux catalyses, nous attribuons principalement la variation de résistance en abrasion à l'agent de couplage moins condensé et moins couvrant. Or, la condensation peut être augmentée par l'étape de distillation²².

L'étude a été menée pour la formulation en catalyse acide chlorhydrique. On observe clairement, d'après l'analyse ^{29}Si RMN (Tableau II-5), qu'augmenter de 15 % l'extrait sec de distillation favorise la condensation de l'agent de couplage ⁱ. Plus aucune espèce T_1 n'est détectable et le degré de condensation (Dc) augmente de 70 % à 84 % : le greffage est renforcé. Une faible augmentation de condensation est également visible pour le cœur de silice. Le même résultat est attendu en catalyse acide acétique.

Espèce		TEOS				MEMO			
Attribution		Q4	Q3	Q2	Q1	T3	T2	T1	T0
δ (ppm)		-110	-101	-92	-83,5	-66	-58	-50	-42
Distillation 50 %	Proportion (%)	26	62	12	.	20,5	68	11,5	.
	Dc (%)	78,5				69,6			
Distillation 65 %	Proportion (%)	32,5	56	11,5	.	33	67	.	.
	Dc (%)	81,5				83,8			

Tableau II-5 : Intégration et analyse des contributions des silanes mesurées en RMN ^{29}Si dans le cas d'une formulation en catalyses HCl distillée à 50 % et 65 % d'extrait sec.

L'impact de l'augmentation de la condensation est positif sur la résistance en abrasion : les interfaces silice-polymères sont renforcées et la ténacité du matériau augmente. Toutefois, pour un même taux d'inorganique et un même degré de distillation, la résistance en abrasion de l'hybride en catalyse acide acétique reste légèrement inférieure à celle de la version initiale.

▪ Résistance en choc thermique

La résistance en abrasion est un paramètre important, cependant nous attendons aussi de ces matériaux une bonne résistance à l'humidité et aux chocs thermiques. Ce paramètre est très dépendant de l'adhésion sur le substrat et sera affiné sur OLED. Dans le cadre de cette étude, le test limitant est celui à l'eau bouillante décrit précédemment.

Une nette augmentation de la résistance en choc thermique est observée avec le changement de catalyse : le taux d'inorganique maximal permettant de valider le test en eau bouillante est de 50-55 % contre 60-65 % pour la nouvelle catalyse acide acétique. Ce résultat est attribué à la structure ouverte plus apte à encaisser les variations de dilatation, et au taux de polymérisation plus élevé. Il est donc possible d'augmenter le taux de silice dans l'hybride et, par extension, d'augmenter la résistance en abrasion. Toutefois, il est possible que le choc thermique endommage la structure aux interfaces entre les phases sans que nous puissions le détecter.

Une structure plus ouverte peut également être obtenue en ajoutant des silanes organiques modificateurs de réseau (ex. : méthyle ou diméthyl ethoxysilane) au TEOS lors de la première étape. D'après un sondage effectué en ce sens, la résistance en choc thermique augmente clairement et permet d'augmenter de 10 % de taux d'inorganique dans l'hybride. Cependant, ce gain se fait au net détriment des propriétés de résistance en abrasion ; il est évident que le greffage des fonctionnalisations est impacté et que la structure ouverte ne permet pas une bonne cohésion. Cette voie d'exploration n'a pas été poursuivie.

ⁱ Le point de gel ne doit pas être atteint lors de cette étape ; l'équilibre pouvant être précaire, l'augmentation de l'extrait sec sera limitée à un pourcentage fixe. Ce paramètre sera par la suite contrôlé au pourcentage près pour assurer la reproductibilité.

ii. Voie d'exploration : synthèse *in-situ* ou *ex-situ* ?

Dans le cas de notre application, un sondage a été réalisé en utilisant les mêmes conditions de synthèse et la même composition de produit final pour un système TEOS-MEMO en catalyse acide faible, possédant 45 % de taux d'inorganique en matière sèche. Les conditions *in-situ* ont été effectuées en remplaçant une partie du solvant éthanol par le monomère acrylate, et en corrigeant la dilution post synthèse. Dans le cas des conditions *ex-situ*, la résine est ajoutée après.

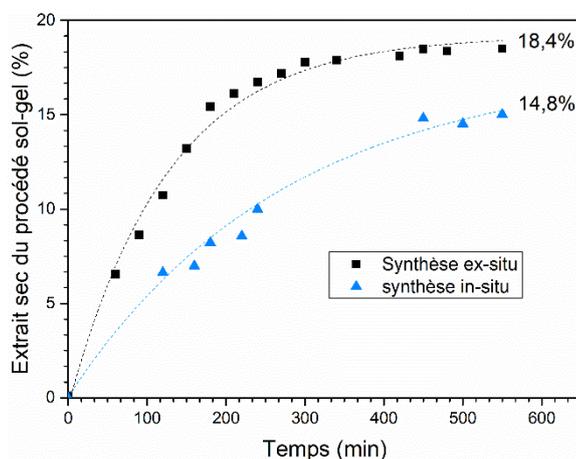


Figure II-12 : Comparaison de la cinétique de condensation du TEOS en catalyse acide acétique en fonction de la méthode *ex-situ* ou *in-situ* utilisée.

La cinétique de synthèse a été observée par mesure régulière de l'extract sec (Figure II-12). Les résultats présentés correspondent à l'étape de condensation du TEOS. Pour les deux conditions catalytiques différentes (acide acétique et acide chlorhydrique), la synthèse *in-situ* s'est avérée plus lente dans le temps et moins complète, avec une diminution de l'ordre de 20 % de l'extract sec de synthèse.

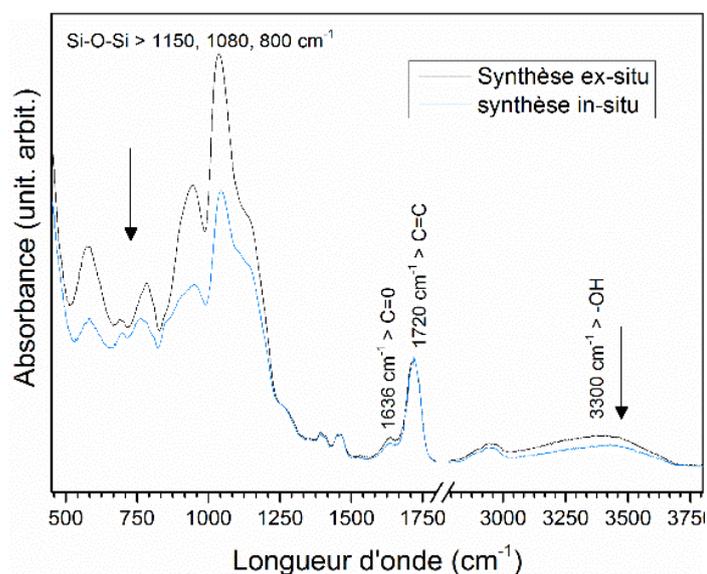


Figure II-13 : Comparaison des méthodes de synthèse d'un système acrylate-MEMO-TEOS : analyse structurale FTIR des hybrides condensés.

La réduction de la formation des domaines des phases de silice a par la suite été confirmée par analyse Infra-Rouge (FTIR) avec une nette diminution dans la gamme 500-1300cm⁻¹ (Figure II-13). Un résultat similaire a été décrit en catalyse basique par Li *et al.* ⁴⁹. Pour finir, le changement de méthode a provoqué une baisse non négligeable de la résistance en abrasion de surface estimée à +25 % de dégradation. Cette méthode de synthèse n'est donc pas adaptée à notre application.

iii. Bilan

Les propriétés mécaniques des composites obtenus après mélange avec la résine sont différentes avec la nouvelle catalyse : la résistance en abrasion est diminuée, alors que le degré de condensation organique et la résistance en choc thermique sont augmentés. Ce dernier paramètre permet de considérer une augmentation du taux d'inorganique dans le matériau, et contrebalance la perte de résistance en abrasion.

En considérant tous ces paramètres, la formulation optimale que nous sélectionnons correspond à un hybride SiO₂-acrylate formulé ex-situ, contenant 60 % de matière inorganique.

II.3.3 Optimisation de l'agent de couplage

Pour cette étude, la première étape correspondant à la formation des groupements de silice est identique, quelles que soient les formulations testées. La seconde étape de greffage est évaluée. Dans la littérature, les taux exprimés sont très variables et le ratio molaire de TEOS:couplage s'étendent de 1:0,05 à 1:5. La formulation initiale en catalyse acide chlorhydrique fut optimisée à 0,24 mol/mol(TEOS), tout comme dans la publication de Kim *et al.* ³³ ; il est cependant possible que cette valeur ne corresponde plus au nouveau système en catalyse acide acétique. Pour des questions de coûts en réactifs, la gamme est limitée à un ratio molaire de 1:0,05-0,5. Ces travaux ont fait l'objet d'une publication ⁵⁰.

i. Structure et morphologie

Du fait de sa nature hybride, l'incorporation d'un agent de couplage contribue à la fois aux phases inorganiques et organiques. En fonction de la nature du groupement (acrylate, vinyle ou thiol), la contribution organique apportée à l'hybride par une même quantité molaire diffère. Ainsi, pour un taux de fonctionnalisation fixe de 0,24 mol/mol(TEOS), l'hybride fonctionnalisé vinyle sera en proportion plus inorganique que celui fonctionnalisé acrylate.

▪ Structure et condensation inorganique

Dans la littérature, peu d'auteurs comparent différents agents de couplage dans les mêmes conditions. Mosheni *et al.* ⁵¹ et Bauer *et al.* ³⁸ détaillèrent le fait que l'agent vinyle (VTES) apporte plus de défauts dans la structure et que le degré de condensation décroît faiblement en comparaison de la fonctionnalisation acrylate (MEMO). Toutefois, Jang *et al.* ²⁹ observèrent une condensation similaire. Ces études s'accordent sur le fait que, pour ces silanes, l'effet inductif et l'effet stérique des groupements pendants s'équilibrent ; dans ces proportions, les propriétés finales des revêtements sont similaires.

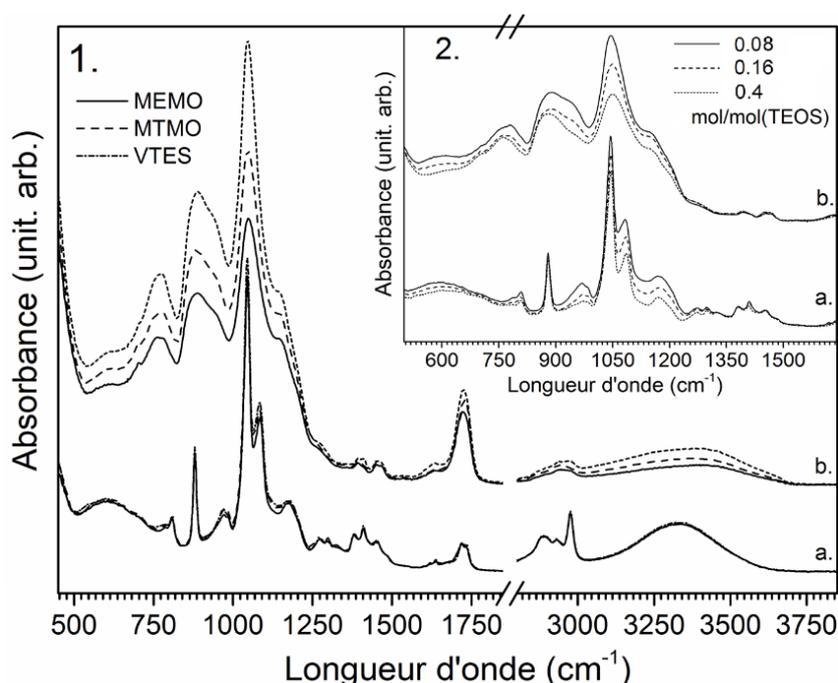


Figure II-14 : Spectres FTIR des formulations correspondant à (a) les vernis liquides et (b) les films condensés. (1.) : échantillons fonctionnalisés avec différents agents de couplage et un taux identique de 0,16 mol/mol(TEOS). (2.) : échantillons fonctionnalisés acrylate (MEMO) pour différents taux d'agent de couplage.

Dans notre cas, la variation de la nature de l'agent de couplage, pour un même taux de fonctionnalisation, impacte peu les spectres des vernis liquides (Figure II-14, a). La condensation du réseau de silice est similaire et semble peu affectée par la gêne stérique induite par la fonctionnalisation. Aucune évolution franche du massif centré sur 600 cm^{-1} n'est notable, soit en raison de la précision de la mesure, soit pour le faible impact du changement de formulation.

Au contraire, le vernis sous sa forme liquide évolue avec le taux de fonctionnalisation ; l'intensité des bandes à 980 , 1080 et 1150 cm^{-1} , correspondant au réseau de silice, décroît avec l'augmentation du taux de couplage. L'évolution du pic centré sur 980 cm^{-1} , correspondant aux silanols (Si-OH), est cohérente et met en lumière le greffage efficace des fonctionnalisations sur les pelotes de silice. Cependant, les massifs à 1080 et 1150 cm^{-1} correspondent au réseau de silice finalisé, diminuent donc malgré le couplage. Une explication possible repose sur l'augmentation de l'effet stérique : en solution, le couplage isole les domaines des phases de silice et empêche la coalescence des pelotes. Plus le taux de fonctionnalisation augmente et moins les pelotes peuvent se condenser dû à la gêne stérique, ce qui limite la création du réseau de silice. Ce résultat se recoupe avec la diminution en proportion du signal correspondant aux défauts structurels à 600 cm^{-1} .

Les spectres des vernis déposés et condensés (Figure II-14, b) évoluent en fonction de la nature et de la quantité de l'agent de couplage. Comme pour la formulation liquide, l'intensité des signaux correspondant au réseau de silice diminue à la fois avec le taux de fonctionnalisation et avec la gêne stérique occasionnée par le changement d'agent. La limitation apparaît donc aussi bien au niveau de la suspension liquide que pour le film condensé.

La coalescence des pelotes de silice diminue graduellement avec le taux de fonctionnalisation, conduisant logiquement à des phases mieux dispersées dans la matrice polymère. En fonction de la nature de l'agent de couplage, l'évolution est la suivante $\text{VTES} < \text{MTMO} < \text{MEMO}$; l'effet stérique de l'acrylate est supérieur au thiol et au vinyle.

▪ Condensation organique

La croissance du réseau de silice est limitée par la fonctionnalisation, celle du réseau organique est quant à elle principalement dépendante du taux d'inorganique total plutôt que de la nature même des agents de couplage et se recoupe parfaitement aux données de l'étude précédente.

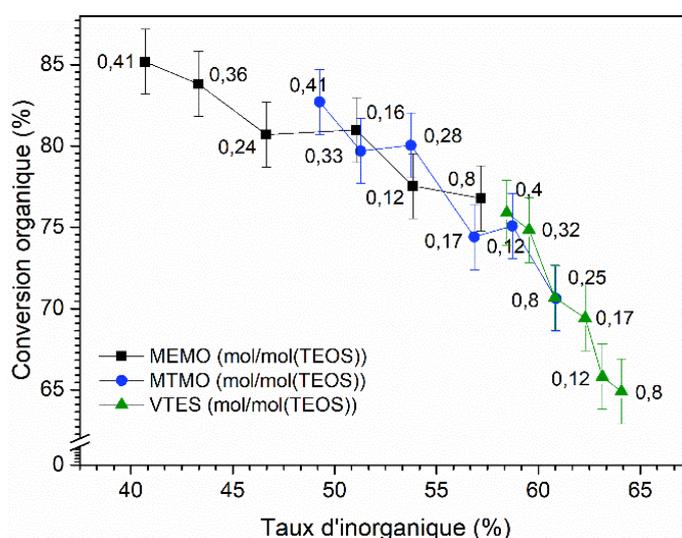


Figure II-15 : Taux de conversion des acrylates en fonction du taux d'inorganique dans l'hybride et du ratio molaire en agent de couplage.

Pour un même taux de fonctionnalisation, le taux de condensation organique gagne approximativement 10 % entre l'acrylate (MEMO) et le vinyle (VTES) (Figure II-15). Le MEMO favorise le réseau organique et contraint la croissance de la silice alors que le VTES amplifie la croissance inorganique et limite le polymère.

En annexe, nous avons en partie inclus les thiols (MTMO) dans cette étude, car certains auteurs ont rapporté le fait que cette espèce, non sujette à l'inhibition par l'oxygène, pouvait augmenter le taux de condensation organique^{52,53}. Dans nos proportions et en considérant l'erreur de mesure, aucun gain significatif n'a cependant été observé.

▪ **Morphologie de surface**

La rugosité RMS de surface mesurée sur des balayages AFM (*Atomic Force Microscopy*) de 500 nm est très faible, quelle que soit la formulation, et mesure en moyenne à 0,5 nm (Figure II-16). Pour un même taux de fonctionnalisation, la surface des échantillons fonctionnalisés VTES apparaît plus agrégée ; ce qui se révèle cohérent avec l'hypothèse de la coalescence des domaines des phases de silice observée par analyse FTIR. La rugosité RMS moyenne augmente telle que : MEMO ≤ MTMO < VTES pour deux taux de fonctionnalisation différents.

Toutefois, aucune corrélation ne fut trouvée entre le taux d'inorganique total et la rugosité. Il est important de noter que la qualité des images décroît avec le taux de fonctionnalisation ; il est probable que la rugosité mesurée ne soit plus représentative. La complication est attribuée à l'augmentation du caractère hydrophile due au recouvrement moindre des pelotes de silice, provoquant une adsorption d'eau en surface. Augmenter le taux de fonctionnalisation permettrait de limiter la reprise en eau de la surface.

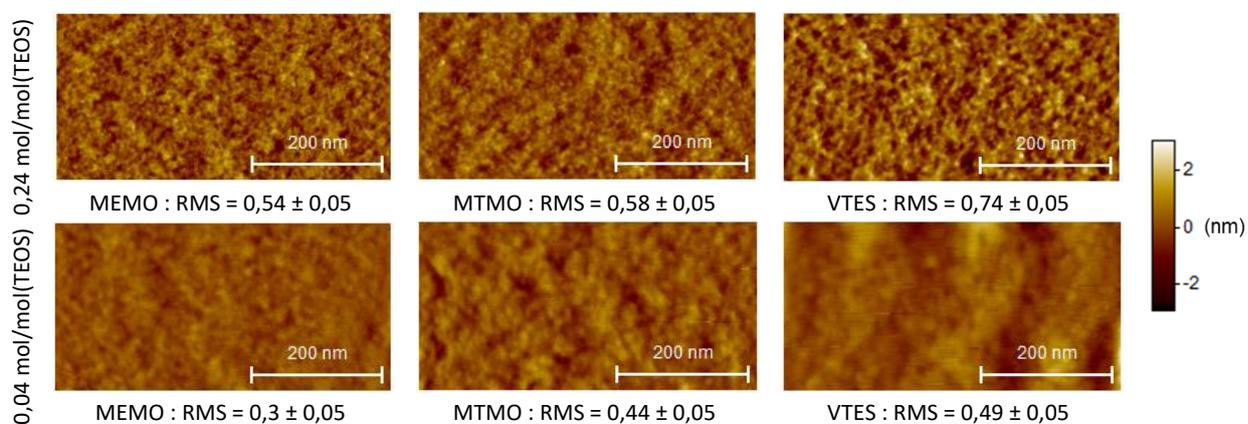


Figure II-16 : Images AFM (512*256 nm) des échantillons fonctionnalisés à 0,04 et 0,24 mol/mol(TEOS).

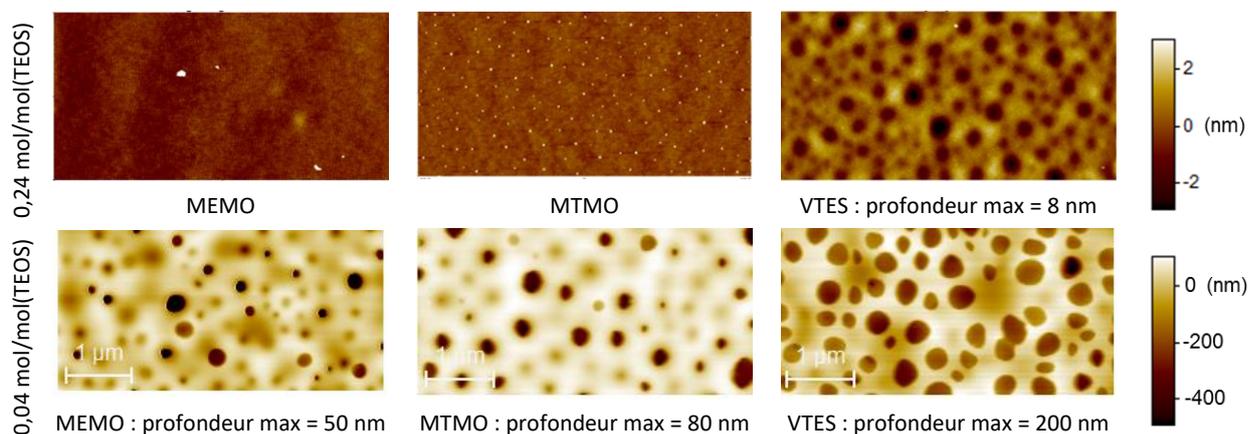


Figure II-17 : Images AFM (25*12 μm) des échantillons fonctionnalisés à 0,04 et 0,24 mol/mol(TEOS).

À une autre échelle (Figure II-17), la morphologie est très dépendante de la nature et du taux de fonctionnalisation. Seules les formulations acrylate (MEMO) et thiol (MTMO), à un taux de 0,24 mol/mol(TEOS), sont homogènes et lisses à cette échelle. Les autres revêtements présentent des structurations de surface correspondant globalement à des formes de demi-sphères. Aucune corrélation directe n'est déterminée avec le taux d'inorganique dans le matériau, mais ce phénomène est amplifié par la baisse du taux de fonctionnalisation et l'usage de VTES.

Ces structures ne sont, à première vue, pas des porosités, mais des effets de surface, car elles correspondent presque exactement à des demi-sphères. Ce type d'effet est décrit dans la littérature sous le nom de « *breath figure* » et correspond à l'auto structuration de revêtements polymère par condensation de gouttelettes d'humidité ambiante lors du dépôt⁵⁴. L'échelle est légèrement basse dans notre cas, toutefois ce résultat est cohérent avec l'augmentation de la reprise en eau observée à plus fine échelle. Que la porosité se situe en surface ou en profondeur, ce résultat n'est pas convenable pour notre application. Certaines réserves sont donc émises pour la fonctionnalisation VTES et pour les faibles taux de fonctionnalisation.

ii. Caractéristiques optiques

Un ratio de fonctionnalisation minimal, permettant d'obtenir des revêtements hautement transparents dans la gamme visible, se démarque (Figure II-18). La méthode d'étude de la qualité optique est décrite en annexe A.4. Quelle que soit la nature de l'agent de couplage, à partir de 0,16 mol/mol(TEOS), la transmittance totale atteint 93 %, ce qui correspond au substrat de verre. Au-delà de ce taux de couplage, la transmittance ne semble pas impactée par la quantité ou la nature de la fonctionnalisation. Une faible diminution de la transmittance directe dans la gamme 300-400 nm est observable et correspond à la structure de silice non totalement condensée. Ces formulations sont optiquement parfaitement compatibles avec l'application OLED qui, pour rappel, devra émettre sa lumière à travers les couches composites définies dans cette étude.

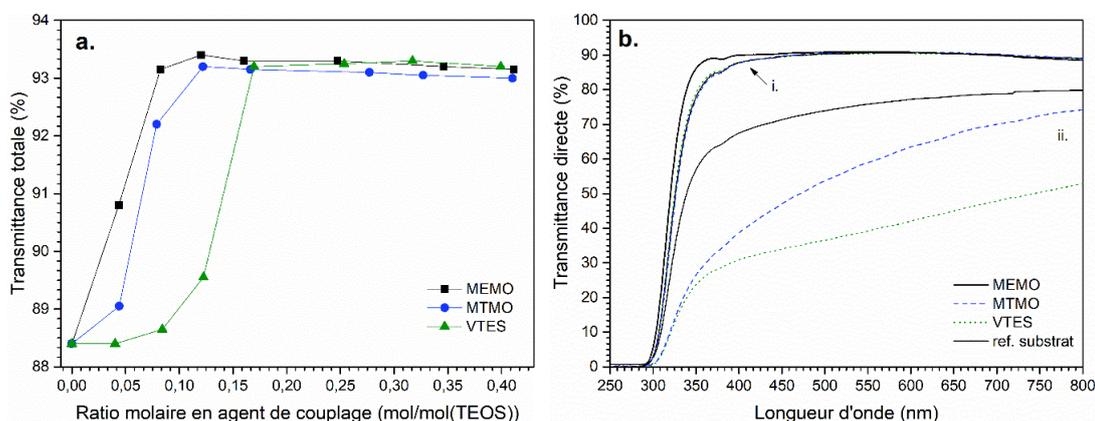


Figure II-18 : (a) Transmittance totale intégrée sur la gamme 400-650 nm des revêtements condensés en fonction du ratio molaire et de la nature de l'agent de couplage et (b) transmittance directe des revêtements condensés en fonction de la longueur d'onde et de la nature de l'agent de couplage pour un ratio de fonctionnalisation de i. 0,24 et ii. 0,04 mol/mol(TEOS).

Cependant, pour un taux de fonctionnalisation inférieur, les revêtements apparaissent denses et lisses, mais laiteux. En dessous de 0,8, 0,12 et 0,16 mol/mol(TEOS), respectivement pour les agents MEMO, MTMO et VTES, la transmittance totale est drastiquement réduite et la diffusion augmente. Nous supposons qu'il s'agit là d'une mauvaise dispersion dans l'hybride de la phase de silice ; la coalescence perturbe la structure, augmente la porosité intrinsèque, les défauts et provoque la perte optique. Ce résultat est cohérent avec la mésoporosité observée en imagerie AFM. Ces formulations ne sont certainement pas adaptées pour l'application sur OLED.

Un taux minimal d'agent de couplage est nécessaire pour assurer de bonnes performances optiques et semble dépendre de la taille de l'agent de couplage ; il diminue tel que VTES < MTMO < MEMO. Pour obtenir un revêtement transparent, une quantité moindre de MEMO est nécessaire, ce qui permet également de limiter les coûts.

iii. Propriétés mécaniques

La résistance en abrasion (cf. Annexe A.5) des films condensés est évaluée en fonction de la nature et du taux d'agent de couplage. Comme anticipé, la résistance en abrasion augmente avec le taux de silice et diminue avec le taux d'organique dans l'hybride (Figure II-19). Même si une restriction notable du taux de polymérisation organique a été observée sous l'influence de la silice, les propriétés mécaniques de surface ne sont pas impactées. Les revêtements comportant un taux inorganique similaire, malgré une quantité et une nature différente en agent de couplage, présentent les mêmes propriétés de résistance en abrasion. Les hybrides utilisant le VTES sont donc plus résistants que les MTMO et MEMO, car ils favorisent le taux de silice.

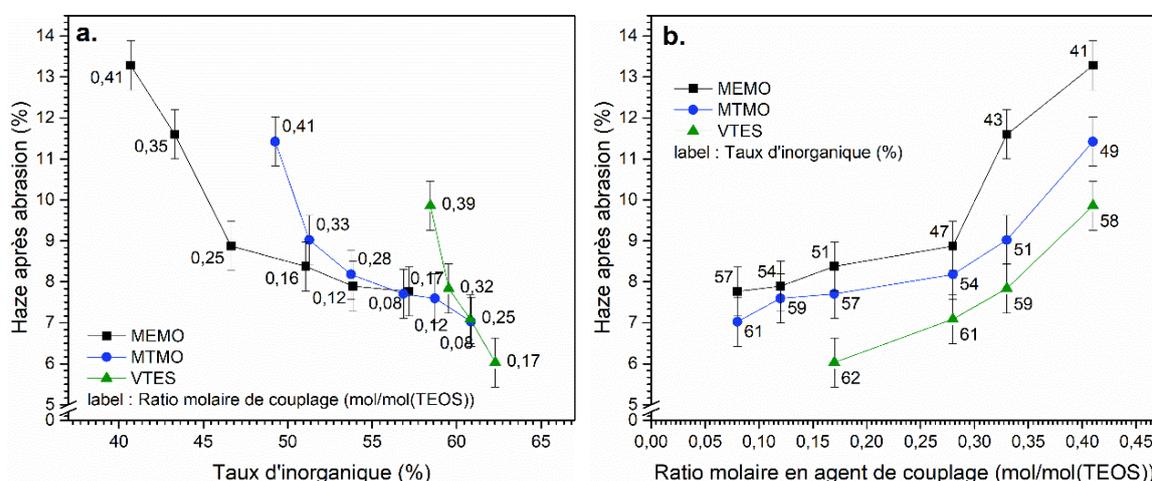


Figure II-19 : Résistance en abrasion en fonction de (a) le taux d'inorganique dans l'hybride et (b) de la nature et du taux d'agent de couplage.

Toutefois, au-delà d'un certain ratio correspondant approximativement à 0,25 mol/mol(TEOS), la résistance en abrasion diminue drastiquement pour tous les types de fonctionnalisation. Il est possible qu'il s'agisse là de l'effet d'un excès de fonctionnalisation dans l'hybride. D'après Kim *et al.*³³, un taux de couplage en excès conduit à la formation de nouveaux clusters de silice qui perturbent la structure initiale de l'hybride et conduisent à la diminution de la cohésion et, par extension, des propriétés mécaniques. Toutefois, dans notre étude, aucune variation significative ne fut observée en FTIR. Une autre explication possible repose sur la prévention totale de la coalescence des domaines de phase de silice lors du dépôt ; ainsi, les mécanismes de rupture lors d'une déformation évoluent.

Dans tous les cas, une gamme optimale de fonctionnalisation semble se dessiner ; pour un faible taux d'agent de couplage, la qualité optique et la stabilité sont diminuées alors que, pour un excès, les propriétés mécaniques décroissent.

iv. Stabilité en stockage

Comme observé précédemment, le taux de fonctionnalisation diminue la poursuite de condensation du réseau de silice ; cet effet influence donc directement la stabilité en stockage des formulations (Figure II-20).

La matrice de silice non fonctionnalisée se solidifie après deux jours de stockage. Par ailleurs, bien que le temps de gel soit plus long, les faibles taux de fonctionnalisation ne permettent pas de stabiliser la viscosité des formules. Toutefois, à partir de 0,16 mol/mol (TEOS) en agent de couplage, la viscosité dynamique augmente régulièrement puis se stabilise après 3 à 6 semaines en fonction des formules ; un équilibre est atteint. Pour autant que nous ayons pu le mesurer, malgré la faible évolution de viscosité, les propriétés mécaniques se sont avérées constantes au cours du temps et l'épaisseur totale peu impactée.

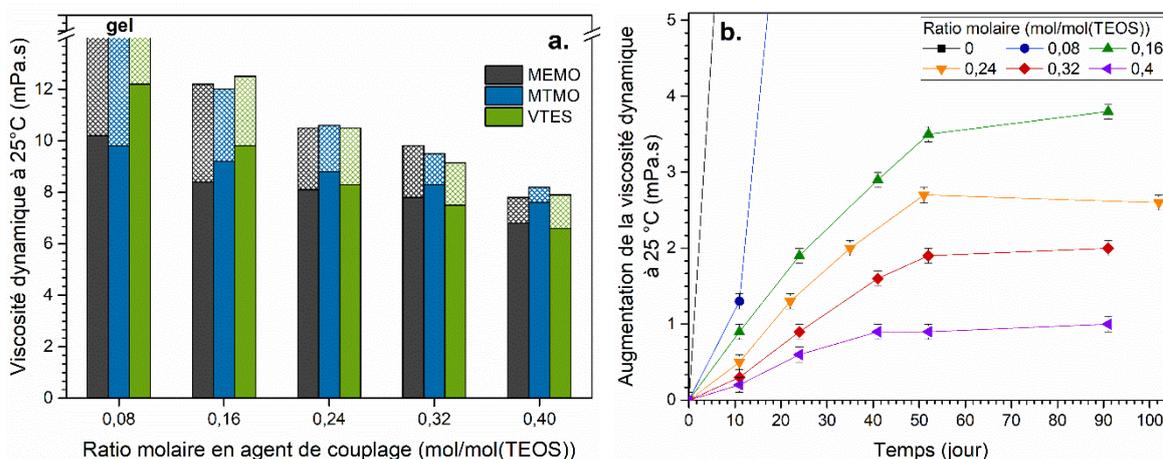


Figure II-20 : (a) Évolution de la viscosité dynamique des formulations après la synthèse (rempli) et après 60 jours de stockages à 5 °C (rayé), (b) Évolution de la viscosité dynamique au cours du temps dans le cas de la fonctionnalisation acrylate (MEMO).

La nature chimique de l'agent de couplage ne semble pas influencer drastiquement la stabilité de l'hybride. Au contraire, le taux de fonctionnalisation permet de diminuer l'augmentation de la viscosité après stabilisation. Il existe deux possibilités expliquant cet effet : les silanols résiduels ne sont pas accessibles, soit, car déjà condensés par un agent de couplage, soit inatteignables par gêne stérique.

v. Voie d'exploration : fonctionnalisations non liantes

D'autres agents de couplages non liants (ex. : méthyle ou phényle) peuvent être envisagés pour stabiliser la formulation, mais ne participeraient pas à la cohésion de l'hybride. Ils furent cependant testés pour trois raisons : le coût moindre des précurseurs, l'augmentation de l'hydrophobie des hybrides et l'augmentation de la stabilité par gêne stérique. Lors de la synthèse, la fonctionnalisation non liante est ajoutée lors d'une troisième étape, après la fonctionnalisation liante de la silice, afin d'éviter toute compétition.

Un gain notable en stabilité est obtenu par ajout de fonctionnalisation phénylé, diminuant encore l'augmentation de viscosité des formules. Cependant, ce gain se fait au détriment de la résistance en abrasion, car l'excès en agent de couplage est rapidement atteint. Par ailleurs, l'absence de lien covalent amplifie d'autant plus la perte de cohésion. Sachant que, pour un système hybride de base sol-gel, la perméabilité au gaz n'est pas nécessairement liée au caractère hydrophobe du matériau³⁵, nous avons choisi de ne pas poursuivre ces expérimentations.

vi. Bilan

Trois différents agents de couplage (vinyle, acrylate et thiol) furent évalués en tant que fonctionnalisation des clusters de silice préparés en voie acide.

La stabilité des hybrides est directement reliée à l'occupation ou à l'accessibilité des silanols résiduels, ainsi des formules stables jusqu'à 6 mois ont pu être définies, ce qui est parfaitement correct pour une formulation de base sol-gel dans un pH moyen. Sans prendre en compte la nature chimique de l'agent de couplage, un optimum peut être déterminé entre les faibles taux, conduisant à l'agrégation de la phase de silice et les taux en excès, diminuant la résistance en abrasion. Les hybrides bien équilibrés présentent une haute transmittance dans la gamme visible, une bonne adhésion sur substrat verre et une résistance parfaite aux chocs thermiques en eau bouillante.

Une fois que le ratio est défini en termes de stabilité, d'aspect et de résistance, varier la nature de l'agent permet de moduler la balance organique-inorganique de l'hybride. À partir du vinyle, un haut taux inorganique est obtenu ; les revêtements sont rigides, résistants mécaniquement et présentent une haute adhésion sur les surfaces oxydes. Au contraire, l'acrylate, plus équilibré, permet d'obtenir une plus grande flexibilité et une densité organique plus élevée.

Bien entendu, le taux d'inorganique dans l'hybride peut être modulé autrement ; une plus grande résistance en abrasion sera obtenue en augmentant simplement le taux de TEOS. Toutefois, changer l'agent de couplage permet, pour ces systèmes précis, de conserver la stabilité du produit, ce qui est non négligeable pour une utilisation industrielle.

Pour la suite de l'étude, le taux de fonctionnalisation est conservé en version acrylate à 0,24 mol/mol(TEOS). La version vinyle (VTES) n'est pas retenue compte tenu des réserves portant sur sa morphologie potentiellement poreuse qui pourrait être préjudiciable pour les propriétés barrières.

II.3.4 Conclusion : Composite N° 1

Le composite défini dans cette partie est donc constitué d'une base de TEOS condensée par voie acide. Le catalyseur, l'acide acétique ainsi que le pH ont été modulés pour correspondre aux contraintes techniques du projet. Plusieurs agents de couplages ont été envisagés (acrylate, vinyle et thiol), mais seule la version acrylate sera retenue par la suite. Le taux de fonctionnalisation est optimisé pour permettre d'obtenir un revêtement hautement transparent, stable dans le temps et possédant une morphologie de surface homogène. La résistance en abrasion offre actuellement de bons résultats, cependant la faible densité des domaines de phase de silice, proche d'un aérogel, fait craindre un comportement fragile et un affaissement lors d'une déformation.

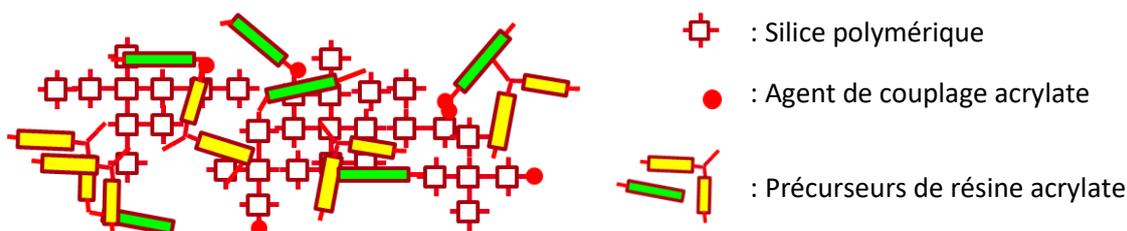


Figure II-21 : Représentation schématique de la formulation composite N° 1 (CP1).

La stabilité a été suivie sur 3 mois dans le détail et sur plus d'un an dans la pratique ; aucune évolution notable des propriétés du matériau n'a été observée. Malgré tout, la faible évolution de viscosité est caractéristique d'une maturation de la structure lors du stockage ; il est probable que de très fines variations apparaissent, non détectées par nos méthodes. La reproductibilité a été évaluée sur une dizaine de batchs et avec une échelle allant jusqu'au litre, sans observation notable. Associée à la bonne stabilité sur plusieurs mois, cette formulation correspond à nos attentes d'un point de vue industriel.

II.4 CP2 : NANOCOMPOSITES BASES SUR UNE DISPERSION DE NANOPARTICULES - VOIE BASIQUE

Dans la partie précédente, un composite (CP1) prometteur a été obtenu. Les inconvénients de cette formule portent principalement sur la stabilité et la possible évolution du matériau en stockage. La structure de silice est de type polymérique et la morphologie de ce composite s'apparente à un copolymère à bloc sans inclusion nette de silice.

Nous proposons, dans cette partie, d'explorer une toute nouvelle voie en catalyse basique permettant la synthèse de nanoparticules de silice. L'objectif est d'obtenir un noyau de silice recouvert d'une enveloppe d'agent de couplage, à la manière des particules dites *core-shell*. La dispersion de nanoparticules est ensuite ajoutée à la résine acrylate pour éviter la formation d'interstices et de porosité, puis aux autres composants additifs. Nous attendons donc de cette formulation une densité et une stabilité supérieures.

Les nanoparticules commerciales sont en général disponibles en solution aqueuse ou alcool. L'origine et la dispersion de la taille des particules ne sont jamais précisées et les additifs rarement ; l'approvisionnement multisource est compliqué et c'est un problème pour une application industrielle. De plus, nous savons maintenant que la composition du milieu et la nature chimique de la silice sont critiques sur le greffage de la fonctionnalisation. Proposer une synthèse permet de maîtriser complètement la formulation. Les soucis principaux à anticiper concernent le changement d'échelle de synthèse (*scale-up*), la consommation de solvant associée à la dilution et la maîtrise d'une taille fine sans ajout d'additifs.

▪ Méthode de synthèse : composite N° 2

La première étape correspond à la synthèse, dite par méthode Stöber : un mélange de TEOS, d'éthanol de grade technique (96 %), de méthanol de grade technique (96 %), d'eau déionisée et d'ammoniaque est placé sous agitation à 50 °C pendant 8 heures. Pour des raisons pratiques, les suspensions colloïdales sont caractérisées après 24h de maturation, par DLS (*Dynamic Light Scattering*, cf. Annexe A.3) en utilisant la méthode Pade-Laplace permettant d'obtenir la taille hydrodynamiqueⁱ.

Dans un second temps, l'agent de couplage est ajouté à la suspension de silice qui est gardée sous agitation à 50 °C pendant 18 heures. Les nanoparticules fonctionnalisées ainsi obtenues sont ensuite distillées sous vide (150 mbar) à 60 °C pour éliminer une partie des solvants. Le mélange est ensuite refroidi à température ambiante puis utilisé en mélange avec les précurseurs acrylates, les photo-initiateurs et les additifs. L'extrait secⁱⁱ final des formulations est fixé à 45 %.

Lors de l'étude préliminaire des formulations, les vernis sont appliqués par spin-coating sur des lames de microscope en verre nettoyées à l'éthanol, avec une épaisseur de 4,5 µm. Les films sont séchés 2 min à 90 °C dans une étuve, puis condensés sous lumière UV jusqu'à 4 J/cm².

ⁱ La polydispersité de la suspension colloïdale ne peut malheureusement être étudiée par cette méthode et ne sera donc pas détaillée pour chaque formulation dans cette étude, pour des raisons détaillées en Annexe A.3.

ⁱⁱ cf. définition p.74.

II.4.1 La synthèse Stöber

La synthèse, initialement décrite par W. Stöber *et al.*⁴², est dérivée des travaux de G. Kolbesⁱ. Ce procédé permet la formation aisée de nano- ou de micro-particules de silice par le procédé sol-gel en voie basique avec un contrôle fin de la taille et de la dispersion. La plupart du temps, les particules sont formées par hydrolyse-condensation du TEOS en milieu alcool et le catalyseur utilisé est l'ammoniaque. C'est l'une des voies de synthèse en phase homogène les plus communes. Toutefois cette méthode n'est pas utilisée pour une production à grande échelle contrairement aux techniques d'ensemencement basées sur la croissance par procédé sol-gel autour de clusters de silices préexistants. Dans les deux cas, la suspension colloïdale ainsi formée présente une surface spécifique élevée en comparaison avec les autres voies de productionⁱⁱ.

i. Introduction

La taille finale des particules synthétisées par la méthode Stöber dépend des paramètres suivants : i) la concentration et la nature des alcoxy-silanes, ii) la concentration en eau, iii) la concentration en ammoniaque, iv) la température et v) la composition du solvant.

Lors de la synthèse, il convient de séparer deux mécanismes : la nucléation et la croissance. Le premier est, par définition, l'apparition de nouveaux clusters dans la solution alors que le second se rapporte à l'augmentation de leur taille. La morphologie des particules ainsi que les caractéristiques de la suspension (nombre, dispersion, etc.) dépendent principalement de la concurrence entre ces deux phénomènes.

La modélisation de la morphologie de la suspension colloïdale est principalement proposée suivant deux voies. Le premier modèle utilisé fut celui dit de « *monomer addition growth model* », principalement porté par les travaux de Matsuka et Gulari⁵⁵ et basé sur le modèle de LaMer *et al.*⁵⁶. Pour ce modèle, l'agrégation est négligeable et la formation des particules résulte de la croissance lente, molécule par molécule, autour de noyaux (*nucleii*) initialement formés par la condensation de deux monomères hydrolysés dans les premiers temps de la synthèse. Peu de temps après, Bogush et Zukoski⁵⁷ principalement, définirent le modèle dit de « *controlled aggregation model* », reposant sur un mécanisme de formation puis d'agrégation de clusters produits pendant l'ensemble du temps de réaction. Il fut en effet démontré que la densité en nombre des particules connaît un maximum avant de décroître lors de la synthèse, ce qui est caractéristique d'une agrégation. Depuis, plusieurs hypothèses du modèle initial de LaMer se sont révélées fausses.

Van Blaaderen *et al.*⁵⁸, apportèrent une nuance aux premiers modèles en incluant la solubilité des espèces. D'après leur modèle, le TEOS préhydrolysé se condense en clusters de différente taille, croissant jusqu'à devenir insolubles et instables. Au début de la réaction, la concentration de TEOS hydrolysé augmente avec le temps lors de la progression de la cinétique d'hydrolyse. Dans le cas d'une formulation sans nanoparticules initialement présentes, la concentration en TEOS doit par ailleurs dépasser un seuil critique pour être enclenchée. Par la suite, les monomères de TEOS peuvent s'ajouter en surface d'un cluster existant ou bien réagir avec un autre pour former un nouveau cluster ; les deux cas coexistent et diminuent la concentration en monomères de TEOS au cours du temps ; quand celle-ci décroît sous le seuil critique d'activation, la nucléation s'arrête.

ⁱ En allemand dans le texte, référence non consultée.

ⁱⁱ Silices d'hydropyrognération (*fumed silica*), silice de précipitation, fumées de silice et éclats de verre.

Toutefois, les monomères résiduels peuvent toujours accroître la taille des nanoparticules. Pour cette première étape, l'hydrolyse est limitante. La taille et le nombre des particules primaires dépendent donc de la concentration critique de solubilité et de la concentration critique de nucléation du TEOS dans le milieu donné. Usuellement, les nanoparticules primaires présentent un diamètre de 3-4 nm.

En parallèle, les particules primaires peuvent perdre leur stabilité colloïdale et s'agréger pour former des nanoparticules plus stables. Les auteurs démontrèrent un mécanisme de croissance tel que proposé par Matsuka et Gulari : par addition de monomères, dimères ou petits oligomères, mais pas par agrégation de nanoparticules de grandes tailles, sans toutefois approuver le modèle cinétique. Pour cette seconde étape, tout comme Bogush et Zukoski, ils approuvèrent l'importance de la stabilité colloïdale. Dans ce modèle, la force ionique du milieu détermine le point d'équilibre et donc la taille des particules finale, après agrégation.

Par ailleurs, l'augmentation du pH en milieu basique est favorable aux réactions de dépolymérisation (Figure II-2) concernant principalement les espèces faiblement condensées comme les Q_1 ⁶. Ces espèces subissent donc une succession de réactions de dépolymérisation-condensation jusqu'à prendre une configuration stable et dense, ce qui explique la morphologie sphérique et lisse des nanoparticules obtenues par la synthèse Stöber. Par ailleurs, un mécanisme au long terme, autrement appelé croissance d'Ostwald, permet la réorganisation de la suspension au profit de particules plus larges, mais d'une dispersion moindre.

Le nombre et la taille des particules dépendent de manière complexe du temps, mais également des paramètres liés au milieu et aux réactifs. De plus, les conditions expérimentales, comme la présence d'impureté ou l'évaporation des solvants ou du catalyseur, peuvent drastiquement influencer la synthèse. De manière générale, la suspension dépend fortement de la production des premiers clusters ; l'apparition en simultané permet une croissance en parallèle et une faible dispersité, ce concept de « *nucleation burst* » fut proposé par LaMer et al.⁵⁶.

La faible convergence des conclusions des différentes études a longtemps été problématique pour définir une vision d'ensemble correcte des mécanismes réactionnels, notamment l'influence de la concentration en TEOS, paramètre pourtant fondamental, qui se révélait contradictoire suivant les études. De manière empirique, en 1977, Lindberg *et al.*⁵⁹ effectuèrent un large plan d'expérience pour définir les interactions croisées, complété par l'étude de Tan *et al.*⁶⁰ abordant l'influence du solvant et de la température.

Dans cette étude, nous recherchons une taille de particule très fine, inférieure à 40 nm. Usuellement, la fabrication de nanoparticules de silice d'un diamètre inférieur à 100 nm est compliquée et conduit, la plupart du temps, à une large dispersité de taille et une morphologie irrégulière⁶¹. Plusieurs méthodes permettent de résoudre la distribution de taille, comme l'intégration de centres de nucléation ou des procédés d'ajouts continus de réactifs, ou encore l'utilisation d'une émulsion. Ces méthodes sont contraignantes pour une application industrielle étant donné les équipements, le temps et les additifs requis.

Plusieurs publications dans la littérature proposent la synthèse de nanoparticules de cet ordre de taille, en particulier la méthode de Li *et al.*³⁹ permet d'obtenir des nanoparticules fonctionnalisées acrylate (MEMO) d'une taille variant de 30 à 75 nm. Cette formulation nous a servi de base pour moduler les paramètres sans tâtonnement excessif.

ii. Température

D'après de nombreuses études, entre autres rapportées par Huang *et al.*⁶¹, augmenter la température de synthèse diminue la taille des nanoparticules produites, ce qui signifie une augmentation de la nucléation. Cependant, les auteurs décrivent qu'à partir de 55 °C, les réactions d'agrégation compétitives augmentent, ce qui limite la diminution maximale de la taille. Par ailleurs, le mélange contient de nombreuses espèces volatiles, dont le catalyseur ammoniac. Nous souhaitons au maximum éviter de trop importantes condensations et évaporations dans le volume restant, dit volume mort, du réacteurⁱ. Li *et al.*³⁹ prévoient initialement une synthèse à 50 °C, nous suivrons donc ces recommandations.

iii. Balance des solvants

La nature du solvant est l'un des paramètres permettant de moduler la taille des nanoparticules synthétisées. Sadasivan *et al.*⁶² effectuèrent un suivi en RMN ²⁹Si afin de détailler l'influence de divers solvants. D'après cette étude, le diamètre moyen (D) des particules augmente suivant l'ordre suivant : $D_{\text{méthanol}} < D_{\text{éthanol}} < D_{\text{n-propanol}} < D_{\text{n-butanol}}$. Toutefois, Tan *et al.*⁶⁰ démontrèrent que cet ordre est modifié pour des températures inférieures à 20 °C, dû aux variations de solubilité et de viscosité. Pour diminuer la taille de nos nanoparticules, nous étudierons donc un milieu éthanol-méthanol.

Le premier phénomène expliquant l'influence du solvant concerne la diffusion des molécules d'eau dans le milieu. Le poids moléculaire plus faible du méthanol entraîne une diminution de l'effet stérique du solvant ; les molécules d'eau diffusent plus librement et la viscosité est également réduite. Dans cette logique, la réaction d'hydrolyse devrait être plus rapide pour le milieu méthanol que pour l'éthanolⁱⁱ.

L'autre influence du solvant réside dans la modification de la polarité du milieu. D'une part, le milieu assure la solvatation lors de la synthèse et permet de stabiliser les intermédiaires réactionnels qui sont des espèces chargées. D'autre part, ce paramètre influence directement la réaction d'hydrolyse qui est une substitution nucléophile. Comme vu dans l'introduction de ce chapitre, l'utilisation d'un solvant polaire et protique, comme les alcools, n'est déjà pas favorable aux réactions en milieu basique, car ces espèces forment des liaisons hydrogène avec les anions, comme l'ion hydroxyde (HO⁻), et diminuent leur caractère nucléophile. Cette fois, dans cette logique, la réaction d'hydrolyse devrait être plus rapide dans l'éthanol que dans le méthanolⁱⁱⁱ.

En conclusion, la cinétique d'hydrolyse dépend de nombreux facteurs dont certains se révèlent contradictoires. Sadasivan *et al.*⁶² postulèrent cependant le fait que l'effet stérique est prédominant pour les petits alcools comme l'éthanol et le méthanol, alors qu'au contraire, la polarité est plus impactante dans le cas des alcools plus complexes. Dans notre cas, l'ajout de méthanol augmente la cinétique de l'hydrolyse qui est l'étape limitante dans la synthèse Stöber ; un plus grand nombre de clusters est généré. Cependant, la polarité du milieu influence également la stabilité colloïdale ; les particules s'agrègent plus dans un milieu de faible polarité. En conclusion, dans le méthanol, la réaction

ⁱ L'impact de la taille du volume mort sur la taille des nanoparticules fut évalué en même temps que l'impact du scale-up de la synthèse et sera présenté en partie 1.4.1-vi.

ⁱⁱ Coefficient de diffusion de l'eau dans divers solvants : $D_{\text{eau-méthanol}} = 2,07.10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$; $D_{\text{eau-éthanol}} = 1,12.10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$

ⁱⁱⁱ Constante diélectrique de solvants usuels : $\epsilon_{\text{eau}} = 80,4$; $\epsilon_{\text{méthanol}} = 32,6$; $\epsilon_{\text{éthanol}} = 24,3$.

d'hydrolyse est plus rapide et la taille des particules plus fines après agrégation, ce qui fut depuis étayé par plusieurs études ⁶¹.

D'un point de vue pratique, le méthanol apporte également deux avantages. Premièrement, sa température d'ébullitionⁱ le rend plus simple à distiller que le n-propanol, en mélange avec de l'éthanol. Ensuite, cette espèce est un sous-produit de l'étape de fonctionnalisation, le système final n'est donc pas complexifié. Cependant, cette espèce possède une toxicité chronique et aiguë importante, ainsi sa proportion dans la formulation finale doit être limitée ; elle ne sera donc utilisée qu'en mélange.

▪ Formulation

Composition	TEOS	NH3	H ₂ O	Ethanol	Méthanol
Ratio molaire	1	0,12	2,5	9 – 0,9	0 – 11,6

Tableau II-6 : Composition de la synthèse Stöber pour l'étude de l'influence des solvants.

La balance des solvants est modulée en termes de fraction volumique afin de conserver la concentration molaire en réactif globalement constante, modulo le caractère non idéal du mélange de solvant contenant de l'eau dans une proportion volumique de 7,41 %.

▪ Résultats et discussion

La cinétique de réaction est évaluée par mesure de l'extrait sec ; la valeur est stabilisée à 10,1 % après 8 heures de réaction, quelle que soit la formulation. La réaction d'hydrolyse semble achevée. Sachant que cette réaction est l'étape limitante de la synthèse Stöber, il est probable qu'au moins l'étape de croissance-condensation soit achevée. Pour des raisons pratiques, la taille n'est mesurée que 24 heures plus tard. Bien entendu, nous attendons un écart de morphologie liée à la poursuite de maturation de la suspension.

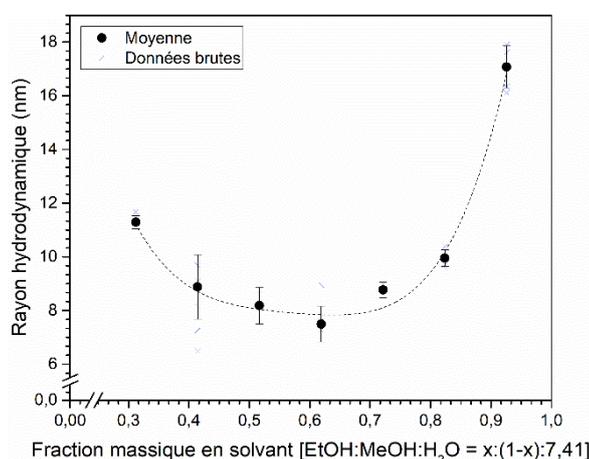


Figure II-22 : Synthèse Stöber – évolution du rayon hydrodynamique des nanoparticules en fonction de la composition du solvant de synthèse.

L'analyse DLS (*Dynamic Light Scattering*) permet d'évaluer la taille hydrodynamique des nanoparticules (Cf. Annexe). Dans le cas de la méthode des Cumulants, l'écart au modèle est non négligeable, ce qui est représentatif d'une polydispersité importante, ce qui serait cohérent avec le modèle de Van Blaaderen *et al.* ⁵⁸. L'application de l'algorithme de Pade-Laplace permet d'obtenir la taille moyenne en fonction de la balance des solvants, tel que présenté dans la Figure II-22.

ⁱ Température d'ébullition de l'espèce pure : $T_{\text{ethanol}} = 78,4 \text{ } ^\circ\text{C}$; $T_{\text{méthanol}} = 64,7 \text{ } ^\circ\text{C}$; $T_{\text{n-propanol}} = 97 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Dans notre étude, la taille des nanoparticules diminue effectivement bien avec l'intégration de méthanol dans le volume de synthèse. Un minimum est cependant observé pour une fraction massique en solvant correspondant à 58 %, paramètre que nous retiendrons par la suite.

Nous n'expliquons pas la présence de cet optimum. Dans l'état de nos connaissances, nous attendions une réponse linéaire. Il est possible que les résultats dans la gamme 0,3-0,5 ne soient pas physiquement validés. La mesure DLS repose sur de nombreux paramètres estimés (forme des particules, viscosité du solvant, indice optique du solvant, etc.). La taille indiquée correspond au diamètre hydrodynamique ; il est envisageable que l'augmentation de la taille soit en réalité un changement de forme. D'après Huang *et al.*⁶¹, les particules produites dans un mélange éthanol-méthanol présentent une plus grande irrégularité de forme que celles formées dans le méthanol pur. Par ailleurs, ces mesures sont très proches de la limite de détection de l'équipement qui est de 3-4 nm, bien que nous n'ayons pas particulièrement détecté d'écart au modèle.

▪ **Bilan :**

L'introduction de méthanol dans le volume de solvant permet, comme attendu, de diminuer la taille des nanoparticules. Pour cette synthèse nous obtenons dans l'éthanol pur une suspension de taille moyenne de 17 nm et d'une taille moyenne de 7 nm dans un mélange à 50 % en volume de méthanol. Ces tailles très fines posent la question de la validité de notre modèle en DLS et devront être confirmées par des méthodes d'imagerie (TEM/AFM) dont nous détaillerons les résultats en partie 1.4.3-iii pour la formulation finale, choisie et optimisée.

iv. Optimisation du catalyseur

Lindberg *et al.*⁵⁹ furent parmi les premiers à déterminer l'influence de l'ammoniaque sur la morphologie des particules et, bien que travaillant également en émulsion, ils approfondirent les travaux de Stöber sur ce sujet.

Il est communément admis que des particules de petite taille peuvent être obtenues suivant deux méthodes : une forte concentration d'eau associée à une faible concentration d'ammoniaque et une faible concentration d'eau et d'ammoniaque⁶¹. La seconde méthode est préférée à cause de la faible solubilité du TEOS et au risque de créer une émulsion. Typiquement, Li *et al.*³⁹ obtiennent une gamme de tailles allant de 30 à 75 nm en faisant uniquement varier le taux d'ammoniaque dans le système.

D'après Van Blaaderen *et al.*⁵⁸, la taille finale des particules dépend de la force ionique du milieu, car la concentration d'ions en solution influence la stabilité colloïdale de la suspension. En présence d'eau et d'ammoniaque, les groupements silanols (Si-OH) sont présents en quantité en surface des particules et se dissocient (Si-O⁻), ce qui déstabilise les particules qui doivent s'agglomérer pour assurer la stabilité colloïdale. Pour un faible taux d'ammoniaque, l'agrégation des particules primaires se poursuit peu, conduisant à la formation d'un grand nombre de particules de petite taille. Cependant, dans le cas de faibles concentrations en ammoniaque, le début de l'agrégation des particules primaire correspond également à la fin de la croissance de ces dernières ; seule une fine couche de silice continue de se déposer après l'agrégation, ce qui conduit à la formation de particules finales peu sphériques et rugueuses. Toutefois, par extension, le dépôt après agrégation étant limité, ces faibles concentrations conduisent à une suspension de faible dispersion de taille.

Cependant, en dessous d'une certaine limite, l'ammoniaque n'assure plus le rôle de catalyseur et le pH diminue ; pour rappel, la cinétique d'hydrolyse du TEOS dépend de la concentration en eau et en base.

▪ **Formulation**

Composition	TEOS	NH3	H ₂ O	Ethanol	Méthanol
Ratio molaire N° 1	1	0,03 - 0,3	2,5	9	
Ratio molaire N° 2	1	0,03 - 0,3	2,5	4,5	6,5

Tableau II-7 : Composition de la synthèse Stöber pour l'étude de l'influence du taux d'ammoniaque.

Dans cette étude, nous choisissons de conserver les deux variantes de solvant : éthanol pur et éthanol-méthanol à 50:50 en fraction volumique. Les deux mélanges comprennent l'eau dans une proportion volumique de 7,41 %.

▪ **Résultats et discussion**

Contrairement à l'étude précédente, l'extrait sec de toutes les formulations n'est pas stabilisé après 8 heures de synthèse (Figure II-23). Pour les faibles concentrations en ammoniaque, la cinétique de synthèse semble clairement impactée, quel que soit le milieu.

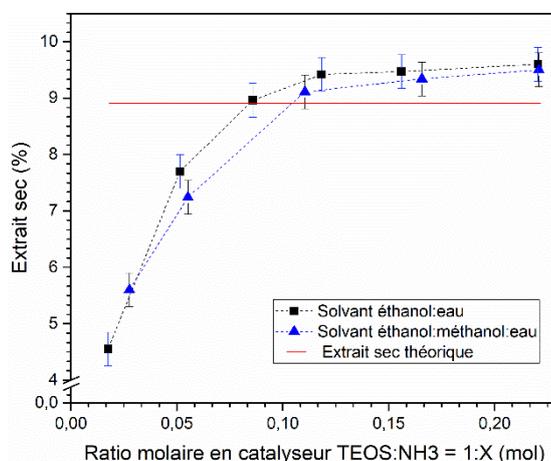


Figure II-23 : Synthèse Stöber – évolution de l'extrait sec après 8 h de synthèse en fonction du taux d'ammoniaque et de la balance des solvants dans le milieu réactionnel.

Toutefois, après 24 heures la condensation semble achevée et la suspension est stabilisée, ce qui signifie qu'une période de maturation plus importante est à éventuellement prendre en compte dans le protocole. Or, un temps long est contraignant, car il mobilise les équipements ainsi que la surveillance active d'au moins un opérateur de synthèse. Ces propositions de formulations sont déjà longues, il est peu envisageable de les poursuivre. Dans cet objectif, le taux minimal d'ammoniaque à intégrer à ce système sera donc de 0,1 mol/mol(TEOS).

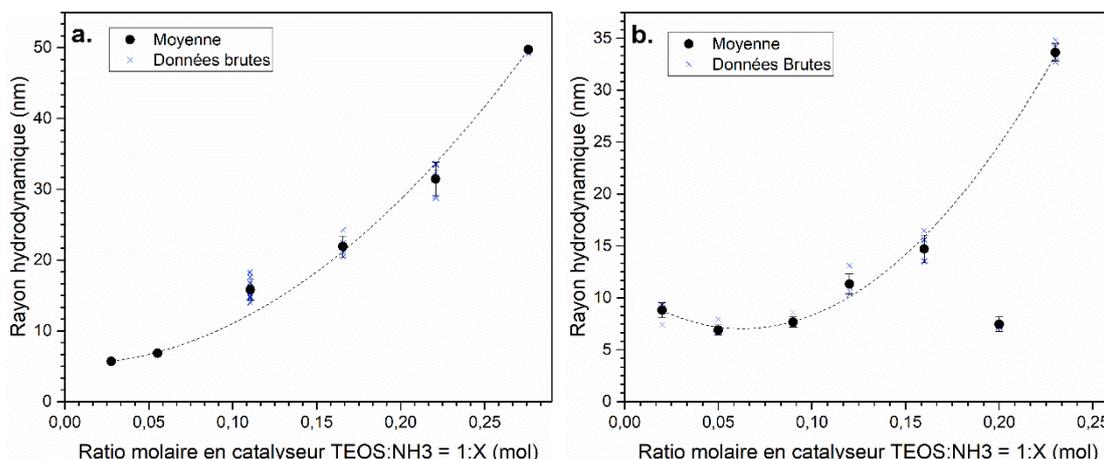


Figure II-24 : Synthèse Stöber – évolution du rayon hydrodynamique des nanoparticules en fonction du taux d'ammoniaque dans le système pour un milieu (a) éthanol:eau et (b) éthanol:méthanol:eau.

De la même manière que précédemment, l'analyse DLS permet d'obtenir le rayon hydrodynamique moyen des suspensions (Figure II-24). Comme anticipé, nous observons une décroissance régulière de la taille moyenne des particules avec la diminution du taux d'ammoniaque dans le système. Dans le solvant éthanol, le rayon hydrodynamique moyen varie de 50 nm à 6 nm uniquement avec l'évolution de ce paramètre et la tendance semble linéaire dans cette gamme de concentration. Dans le cas du mélange éthanol-méthanol, la valeur de taille pour les particules les plus fines approche des limites de détection de l'appareillage (5nm).

Nous notons également que, pour le mélange éthanol-méthanol, la taille des nanoparticules formées avec 0,11 mol/mol(TEOS) d'ammoniaque est légèrement supérieure à l'étude précédente, avec une moyenne de 10 nm contre 7 nm précédemment. Dans le cas du milieu éthanol, la taille moyenne est identique : 17 nm. Ces observations soulèvent la question de la reproductibilité de la synthèse et de la maturation, ce que nous aborderons par la suite.

▪ **Bilan :**

La diminution du taux d'ammoniaque permet de réduire la taille des nanoparticules présentes. Pour de trop faibles taux, qui sont ici identifiés, l'effet catalytique est également réduit. Un compromis doit donc être établi entre l'objectif de taille et la durée de la synthèse. Le taux d'ammoniaque sera donc fixé, avec une légère marge de manœuvre, au minimum possible.

v. Influence de la dilution

Usuellement, les extraits secs de synthèse pour la méthode Stöber sont très faibles, de l'ordre de 3-10 %wt, donc une grande quantité de solvant est utilisée. Pour une application industrielle, il serait intéressant d'augmenter la concentration des réactifs.

Toutefois, la taille moyenne des particules dépend du nombre de précurseurs disponibles pour la nucléation et la croissance. Dans un milieu concentré, plus de réactifs sont disponibles donc la taille moyenne augmente, à la fois par croissance des particules et par agrégation. La taille des particules est donc influencée par la concentration et par la physicochimie de leur surface.

Dans cette étude, nous souhaitons trouver un équilibre entre une dilution suffisante de la formulation pour permettre la génération d'une suspension colloïdale stable, et une limitation de la consommation en solvant organique volatil. Par ailleurs, augmenter la quantité de matière sèche permet de limiter l'usage de grands et contraignants réacteurs de synthèses.

▪ **Formulation**

Les proportions en réactifs sont conservées telles que définies dans l'étude précédente. Seule la quantité de solvant est modulée. Pour cette étape, le volume final de la formulation est au maximum diminué de 36 %.

Composition	TEOS	NH3	H ₂ O	Ethanol	Méthanol
Ratio molaire N° 2	1	0,12	2,5	4,5 – 1,5	6,5 – 2,15

Tableau II-8 : Composition de la synthèse Stöber pour l'étude de la concentration en TEOS.

▪ **Résultats et discussion**

L'extrait sec expérimental exprime la même tendance que l'extrait sec théorique sans influence de la concentration en réactifs (Tableau II-9). Diminuer la dilution permet d'augmenter la quantité de matière sèche d'un peu plus de 6 % pour la concentration la plus élevée. Le gain sur ce paramètre est donc relativement faible. Le rayon hydrodynamique moyen est présenté Figure II-25.

Pour les plus faibles concentrations, la taille finale ne semble pas évoluer avec la quantité molaire de TEOS (Tableau II-9, Figure II-25). Ces observations recourent les résultats d'une autre étude de thèse effectuée dans des conditions de faible teneur en eau ⁶³. Cette observation serait caractéristique d'un arrêt presque total de la croissance des particules primaires avant la fin de leur agrégation, car, dans ce cas, la taille finale des particules dépend uniquement de l'état de surface de ces dernières et de la force ionique du milieu conformément au modèle de Van Blaaderen.

Quantité de solvant (mol/mol(TEOS))	11	9,74	8,52	7,30	6,10	4,87	3,65
Extrait sec expérimental (%)	10,2 ± 0,3	10,9 ± 0,3	11,8 ± 0,3	12,7 ± 0,3	13,8 ± 0,3	15,2 ± 0,3	16,5 ± 0,3
Taille moyenne par DLS (nm)	7,7 ± 0,2	7,7 ± 0,2	7,8 ± 0,3	12,8 ± 0,7	32 ± 3	100 ± 5	non mes.
Aspect de la suspension	Opalescent			Blanchâtre		Opaque et décanté	

Tableau II-9 : Synthèse Stöber – évolution des paramètres physicochimiques de la suspension en fonction de la dilution de la formulation initiale.

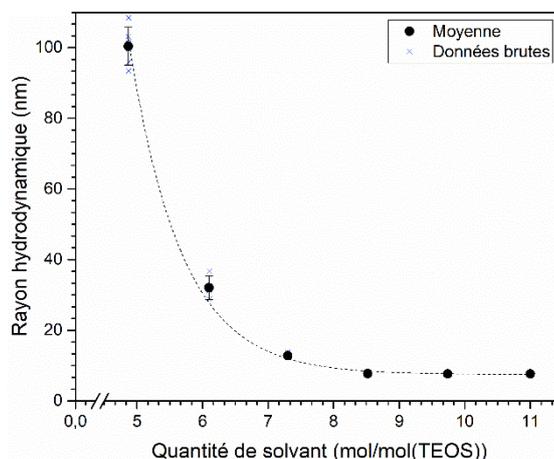


Figure II-25 : Synthèse Stöber – évolution du rayon hydrodynamique des nanoparticules en fonction du taux de dilution du système.

Au contraire, pour les plus fortes concentrations, la stabilité colloïdale est rompue. La suspension est trop chargée et flocule, c'est-à-dire que les particules s'agglomèrent pour former des amas pouvant se disperser sous agitation et ayant tendance à sédimenter. La plus forte concentration est par conséquent non adaptée pour la mesure de taille par DLS.

D'après cette étude, il est possible de diminuer légèrement la quantité de solvant utilisée sans impacter drastiquement la morphologie des nanoparticules. Cependant, le gain de taille est très faible. Notre formulation est plus concentrée que la majorité des formulations décrites dans la littérature. Toutefois, l'extrait sec de la synthèse est bien inférieur à ce qu'il est possible d'obtenir pour une catalyse en voie acide.

▪ **Bilan :**

Dans le cas de cette étude, le paramètre de dilution des réactifs ne laisse qu'une faible marge d'optimisation concernant la taille moyenne atteignable par les nanoparticules. Pour une concentration trop élevée, la suspension colloïdale est déstabilisée au-delà d'une simple agglomération et les nanoparticules floculent.

vi. Scale-up et reproductibilité

L'un des verrous principaux de cette méthode limitant son industrialisation est le changement d'échelle. Lors des étapes de développement, le volume de formulation est de 20 millilitres, soit 30 grammes maximum. Pour une application industrielle, il est impératif d'augmenter l'échelle à plusieurs litres, c'est ce qu'on appelle le « *scale-up* ». Pour cette étude, nous proposerons une fiabilité sur un volume allant jusqu'au litre, multipliant déjà par 50 le volume de synthèse. Si la formulation est retenue hors de ce projet de thèse, l'échelle pourra encore être augmentée par notre partenaire projet Polyrise. L'étude est effectuée sur la formulation retenue permettant d'obtenir des nanoparticules de taille hydrodynamique moyenne de 8 nm.

Les réactions d'hydrolyse des alcoxy-silanes sont des réactions exothermiques, c'est-à-dire qu'elles dégagent une chaleur de réaction⁶⁴. Plus le volume d'un réacteur augmente et plus il est difficile de réguler la température de la synthèse, car la surface d'échange thermique n'augmente pas en proportion. Or, la température du milieu réactionnel influence directement les cinétiques et donc la morphologie des systèmes obtenus, ce paramètre est donc à surveiller.

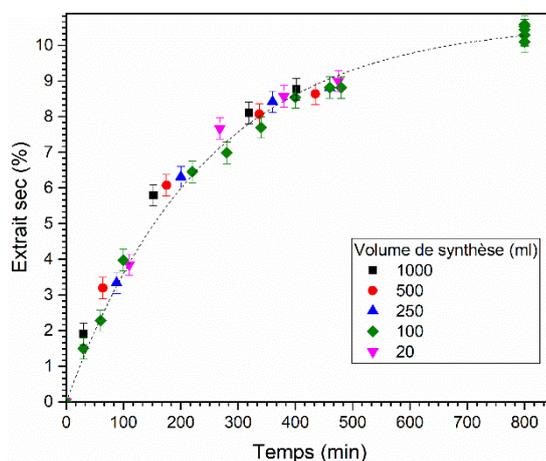


Figure II-26 : Synthèse Stöber – Évolution de l'extrait sec de synthèse au cours du temps en fonction du volume de synthèse de la formulation.

Comme vu précédemment, nous ne pouvons conclure sur la validation physique de la mesure de l'extrait sec bien que nous supposons qu'elle soit principalement proportionnelle au taux d'hydrolyse des silanes. Quoiqu'il en soit, sur la gamme de volume étudiée, l'évolution est similaire et l'extrait sec s'accroît pour atteindre un palier en plusieurs heures (Figure II-26). Par ailleurs, aucune variation notable de la température du milieu réactionnel n'a été observée sur les plus grands volumes.

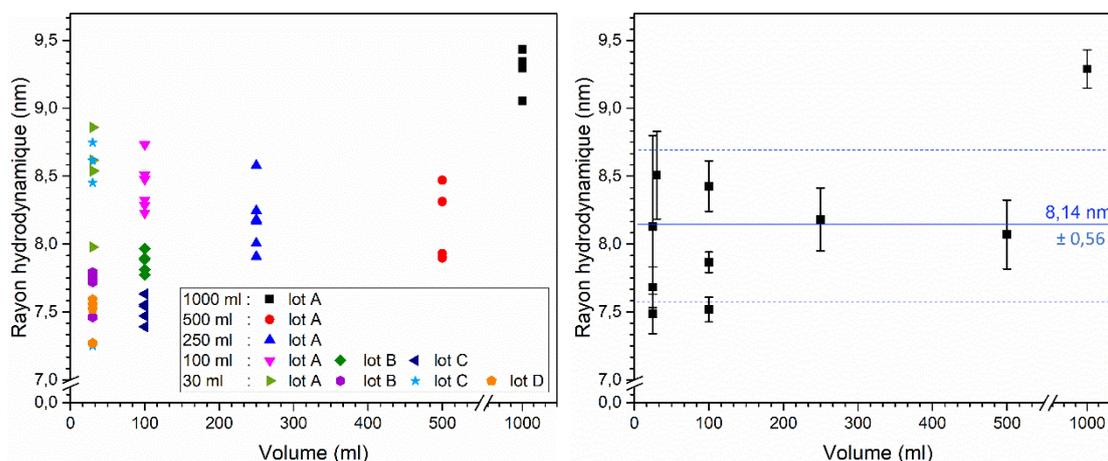


Figure II-27 : Synthèse Stöber – étude de reproductibilité de la taille des nanoparticules en fonction du lot et du volume de synthèse.

À la valeur d'incertitude près, les cinétiques se recoupent parfaitement ; nous n'observons aucune influence de l'échelle sur ce paramètre et nous supposons qu'il en est de même sur les cinétiques de réaction. Pour autant que nous puissions en conclure, l'enveloppe thermostatée et l'agitation du réacteur suffisent à réguler la température pour cette échelle de volume.

Comme évoqué précédemment, une dispersion de taille est observable entre les lots (Figure II-27). Cette incertitude semble faible, pour nos résultats elle ne dépasse pas le nanomètre. Une augmentation de la taille avec l'échelle est observable, cependant avec le nombre de lot considéré, nous ne pouvons pas conclure sur la présence d'une évolution systématique ou bien d'une incertitude de mesure.

D'autres paramètres furent étudiés avec le changement d'échelle : l'agitation, la vitesse d'ajout du mélange catalytique et le volume mort de synthèse. Dans l'état de nos connaissances, aucun de ces paramètres ne semble avoir d'influence notable sur la taille moyenne de la suspension. Seule la péremption du lot d'ammoniaque, très volatile, semble être à surveiller, car nous avons observé une évolution de la taille moyenne avec un changement de lot.

vii. Bilan

Dans cette étude, nous avons défini la synthèse d'une suspension colloïdale de silice par la méthode Stöber et par optimisation des paramètres relatifs au solvant et au taux de catalyseur ammoniacal. La suspension obtenue possède un taux de matière sèche élevé en comparaison des autres, tout en concevant une bonne reproductibilité jusqu'à un volume d'un litre.

De la même manière que le composite N° 1, nous allons maintenant fonctionnaliser cette phase de silice et l'intégrer en mélange avec des précurseurs acrylates pour formuler un composite de type 2.

II.4.2 Fonctionnalisation des particules

Nous avons vu précédemment que la présence de silanols (Si-OH) en surface des domaines de phase de silice provoquait, en voie acide, une poursuite de condensation et une perte de stabilité dans le temps de la formulation. Dans le cas d'une synthèse en milieu basique, les mécanismes de densification sont différents de la catalyse acide ; la suspension particulaire ne se condense à proprement dit pas. Nous anticipons donc une plus grande stabilité à ce niveau. Toutefois, la suspension se réorganise suivant le procédé de croissance et décroissance d'Ostwald, la taille des particules s'homogénéise et les plus fines se dissolvent au profit des plus grosses. Nous avons observé ce phénomène sur nos suspensions avec une augmentation moyenne de 15 nm (Figure II-28).

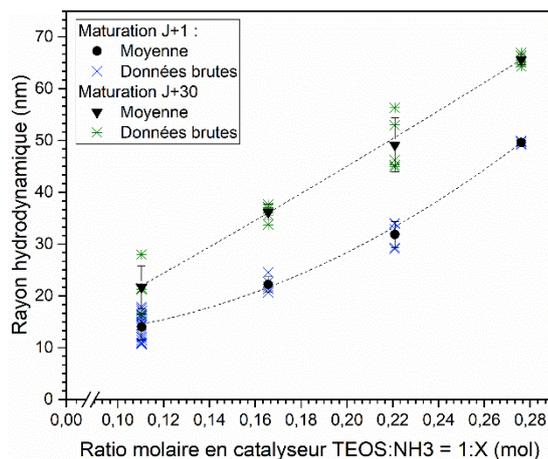


Figure II-28 : Synthèse Stöber – Évolution de la taille moyenne des suspensions colloïdales après une maturation de 30 jours.

Pour une application industrielle, nous n'avons pas le loisir d'attendre la stabilisation de la croissance d'Ostwald et nous souhaitons utiliser la suspension de silice sans temps de stockage. Il faut donc stopper la réaction. Pour cela nous allons mettre en œuvre deux stratégies : l'élimination du catalyseur ammoniacal et la fonctionnalisation de surface des particules pour former des similis « *core-shell* » prévenant toute agglomération par effet stérique.

■ Mécanismes

Lors du greffage d'un alcoxy silane organique, la couverture sur la surface de la particule dépend de la réactivité de l'agent de couplage, de son encombrement stérique et de l'état de surface de la silice considérée. Ces paramètres, influençant le greffage d'organosilane sur la silice de précipitation, ont particulièrement été approfondis par S. De Monredon dans son manuscrit de thèse ⁶⁵.

Pour cette étude, nous sélectionnons les agents de couplages acrylates (MEMO) et vinyle (VTES) précédemment étudiés en catalyse acide. Afin de ne pas déstabiliser la suspension colloïdale de silice que nous avons définie dans la partie précédente, le greffage sera effectué à la suite et dans les mêmes conditions ; milieu alcool avec une faible proportion en eau et un pH basique. En présence d'eau le mécanisme d'homocondensation des agents de couplages hydrolysés entre en compétition avec les mécanismes de greffage sur la surface de la silice ; S. De Monredon a évalué que, dans un milieu eau-éthanol, ce mécanisme devient important à partir de 25 % d'eau en volume. Dans notre cas la proportion d'eau est d'environ 7 % en masse donc ce phénomène devrait être limité, sinon négligeable.

En milieu basique, la réaction d'hydrolyse est lente ; le greffage s'effectue principalement par addition de greffons de petite taille sur la surface des particules. Ce phénomène engendre une « écorce » plus dense et pourrait limiter la diffusion d'eau vers le cœur de silice, ce qui augmenterait

la stabilité⁶⁵. Plusieurs auteurs évoquent également le besoin d'utiliser un excès d'agent de couplage pour assurer un recouvrement suffisant⁶⁵⁻⁶⁷, toutefois les molécules d'agent de couplage non greffées peuvent remplir les interstices entre les particules dans le dépôt, tout comme la résine ajoutée.

En théorie, l'encombrement stérique du MEMO est supérieur au VTES donc cette espèce devrait provoquer un recouvrement plus important de la surface. À notre connaissance, la seule étude comparant ces deux agents de couplages dans les mêmes conditions a été effectuée par Bauer et al.⁶⁸ sur des silices d'hydropyrogénation de 12 nm. D'après cette étude, la couverture de surface est similaire pour les deux espèces avec une densité moyenne de 5,3 par nm². Ce résultat obtenu malgré la différence de réactivité des espèces est probablement dû à la compétitivité des effets stériques et inductifs. Dans tous les cas, ce nombre dépasse largement le nombre de silanols disponible en surface ; la couverture est donc en excès pour ce système et les groupements les plus externes sont interpénétrés dans la résine. Toutefois, cette étude s'effectue en milieu neutre sinon acide.

Concernant des nanoparticules en synthèse Stöber, notre état de l'art préconise un ratio de 0,2 mol/mol(TEOS) en agent de couplage, soit presque les mêmes proportions que pour notre synthèse en voie acide.

▪ Formulation

Composition	Taille moyenne des NPs	TEOS	MEMO ou VTES
Lot N° 1	8 nm	1	0 – 0,3
Lot N° 2	17 nm	1	0 – 0,3

Tableau II-10 : Composition molaire de la synthèse Stöber pour l'étude de fonctionnalisation.

Après une durée de croissance des nanoparticules qui sera gardée confidentielle, l'étape de greffage est effectuée dans les mêmes conditions de synthèse à 50 °C par simple ajout de l'agent de couplage sous forte agitation. Le mélange est ensuite distillé à 60 °C sous 150 mbar jusqu'à 50 % d'extrait sec, sans retour à la température ambiante.

▪ Résultats et discussion

Lors de la distillation, une partie du solvant et l'ensemble de l'ammoniaque sont éliminés. Le premier résultat notable est que nous n'observons pas la même évolution de stabilité en fonction du taux de fonctionnalisation entre les agents de couplage MEMO et VTES, comme ce fut le cas précédemment en catalyse acide (Tableau II-11).

Fonctionnalisation	0	0,05	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3
Lot N° 1 : 8 nm	> mois	Gel immédiat		< 24 heures	~ 7 jours	~ 15 jours	> mois
Lot N° 2 : 17 nm	> mois	Gel immédiat			~ 15 jours	> mois	> mois

Tableau II-11 : Évolution du temps de gel pour les suspensions de particules fonctionnalisées et distillées à 50 % d'extrait sec en fonction du taux d'agent de couplage MEMO ou VTES (mol/mol(TEOS)).

En l'absence de fonctionnalisation, nous nous attendions à une déstabilisation de la suspension et à observer une floculation, toutefois la formulation est restée stable plus d'un mois après distillation. Il est cependant probable que les particules se soient agrégées, les observations n'ont pas été poursuivies.

Pour les faibles taux de fonctionnalisation, la formulation s'épaissit rapidement dès le retour à la température ambiante et conduit progressivement à un gel souple, restant toutefois translucide. Nous supposons que la stabilité colloïdale n'est pas rompue lors de la synthèse, car aucune floculation n'est observée, toutefois l'élimination du solvant provoque la formation d'un xerogel, car les particules ne sont pas suffisamment isolées les unes des autres^{67,69}.

De la même manière qu'en catalyse acide, un taux minimal de fonctionnalisation est nécessaire pour stabiliser les nanoparticules de silice. Ce taux augmente légèrement avec la diminution de taille des particules, car, logiquement, la surface spécifique augmente. Pourtant, si le diamètre moyen est divisé par 2 alors la surface spécifique devrait être multipliée par 4, or le taux de fonctionnalisation minimal est multiplié par environ 1,2. Cette observation montre bien que nous nous plaçons dans une concentration en excès ; dans son étude, S. De Monredon a également démontré que le nombre de greffons par unité de surface n'est pas proportionnel au nombre de greffons introduits⁶⁵. La différence observée entre les deux lots peut être due à la différence de composition du milieu.

Le nombre de monomères non réagits et présents dans le milieu pouvant provoquer un écart au modèle en DLS, nous ne suivons pas l'évolution de la taille des particules après fonctionnalisation. Pour étudier le greffage, il est possible de rincer et de filtrer la formulation, toutefois ces méthodes peuvent provoquer une déstabilisation du système et se révéler complexes.

▪ **Bilan**

En milieu basique, la fonctionnalisation des nanoparticules de silice s'effectue dans un excès d'agent de couplage. Nous retenons un ratio de 0,3 mol/mol(TEOS) pour la fonctionnalisation acrylate (MEMO) et vinyle (VTES), avec pour objectif d'assurer une stabilité maximale. Les monomères en excès ne sont pas éliminés du milieu et participeront donc au composite.

II.4.3 Balance organique inorganique du composite

De la même manière que vu précédemment, les charges de silice fonctionnalisées sont intégrées en mélange avec les précurseurs de résine acrylate, les photo-initiateurs et additifs pour achever la formulation. Les propriétés mécaniques et optiques sont évaluées suivant les méthodes décrites en annexes A.4 et A.5.

i. Évolution des propriétés mécaniques du dépôt

Les nanoparticules fonctionnalisées possèdent une composante inorganique correspondant à la silice et une composante organique apportée par les agents de couplage. Comme vu précédemment en catalyse acide, l'agent vinyle possède une contribution organique moindre. Les nanoparticules pures possèdent un taux théorique en inorganique de 66 % et 90 % respectivement pour les fonctionnalisations acrylates et vinyles. Dans cette partie nous allons donc différencier le taux de particules dans la matière sèche du taux inorganique total.

En étudiant l'influence de l'agent de couplage en catalyse acide, nous avons déterminé que, pour ces systèmes, les propriétés mécaniques semblaient évoluer avec le taux inorganique total. La même tendance se dégage de notre étude en catalyse basique. Pour les deux agents de couplages, à partir de 60 % en taux inorganique la transmittance totale diminue fortement, le revêtement prend une apparence laiteuse, puis granuleuse en version vinyle pour les plus forts taux (Figure II-29-a). En dessous de ce taux limite, la transmittance totale est optimale et supérieure à 93,5 %. Du fait des différences de contribution des deux agents de couplage, la limite correspond à un taux maximal de 80 % et 60 % de particules dans la matière sèche, respectivement pour les versions acrylates et vinyles.

L'adhésion sur verre, caractérisée par la norme ISO2904, est plus faible que celle du composite N° 1, mais le test d'abrasion ne provoque pas de délamination visible. Seuls les revêtements optimaux en transparence furent testés. La résistance en abrasion apparaît proportionnelle au taux de particules et au taux d'inorganique total dans la matière sèche (Figure II-29-b). La fonctionnalisation vinyle produit des revêtements légèrement plus résistants en abrasion de surface, sans corrélation directe avec les autres paramètres. Il est probable que ce résultat soit lié à la différence d'intégration des agents de couplages vinyle avec la matrice polymère dû plus faible longueur de chaîne de ce groupement. Bauer et al. ⁶⁸ ont en effet observé une interconnexion bien plus faible que pour la version acrylate. Ils notèrent également une résistance en abrasion très proche, mais légèrement plus élevée pour la version vinyle, signifiant que les propriétés mécaniques ne sont pas simplement liées à la qualité de l'interface.

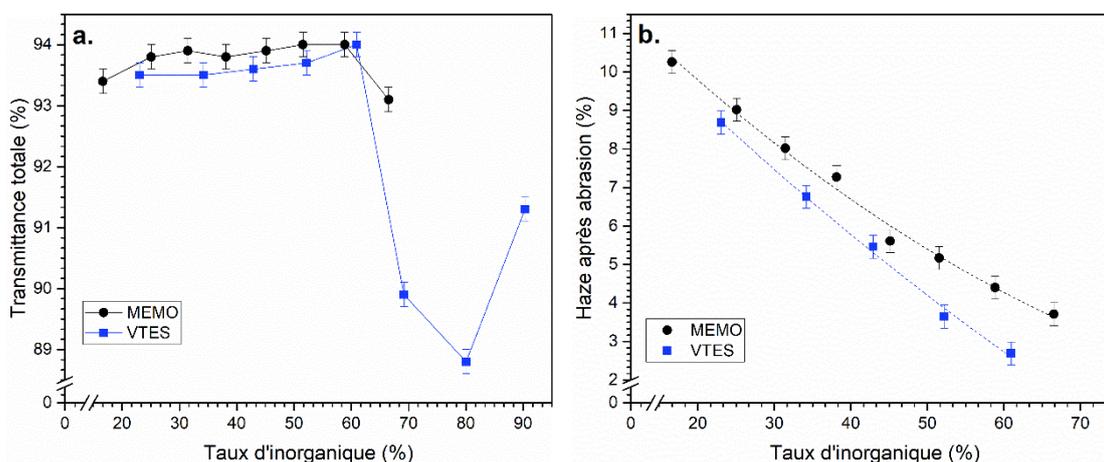


Figure II-29 : (a) Transmittance totale et (b) résistance en abrasion des revêtements obtenus avec les particules fonctionnalisées acrylate et vinyle en fonction du taux d'inorganique total.

Par ailleurs, pour ce système les propriétés de résistance en abrasion semblent augmenter avec la diminution de la taille des particules (Figure II-30). L'évolution reste toutefois minime. Nous supposons que la taille diminuant, le taux de greffage augmente, donc que l'interface est renforcée.

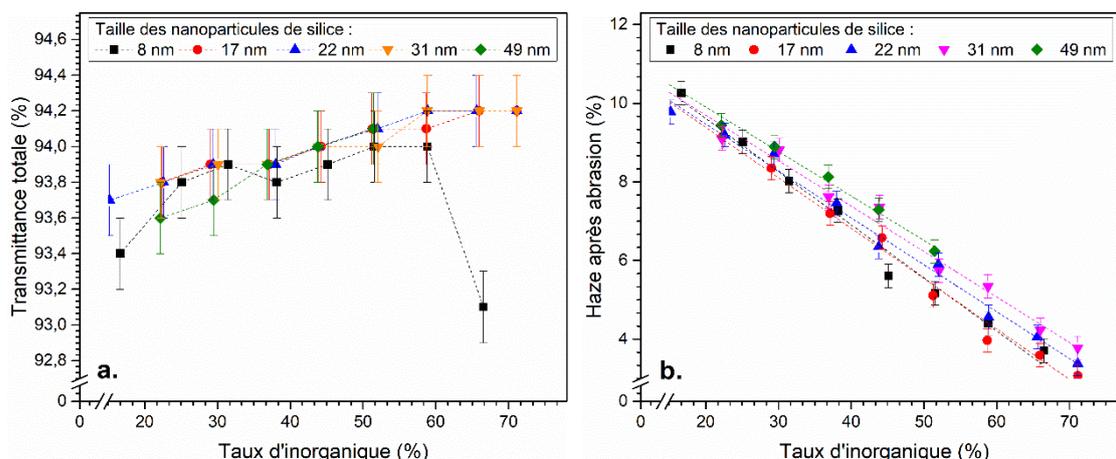


Figure II-30 : (a) Transmittance totale et (b) résistance en abrasion des revêtements obtenus avec les particules fonctionnalisées acrylate (0,25 mol/mol(TEOS)) en fonction du taux d'inorganique total et de la taille.

La transmittance totale est similaire quelle que soit la taille, pour notre gamme considérée, et supérieure à 93,5 %. Cette valeur est similaire sinon légèrement supérieure à la transmittance totale obtenue sur le composite N° 1. Le taux limite de particule dans la matière sèche observé pour la taille 8 nm n'est pas observable pour les plus grandes tailles, nous n'expliquons pas ce résultat.

▪ **Bilan**

Pour le choix de l'agent de couplage à utiliser dans les formulations, nous pouvons envisager pour la suite celui permettant d'intégrer en proportion une plus grande quantité de nanoparticules, donc la version acrylate. La résistance en abrasion augmente faiblement avec la diminution de la taille ; nous porterons cependant notre choix sur la dispersion la plus fine, permettant d'augmenter la surface de contact entre les deux phases.

ii. Stabilité

Les signaux observables en spectroscopie FTIR sont identiques à la version composite en catalyse acide. Seule la proportion de matière a été changée, la composition est cependant la même.

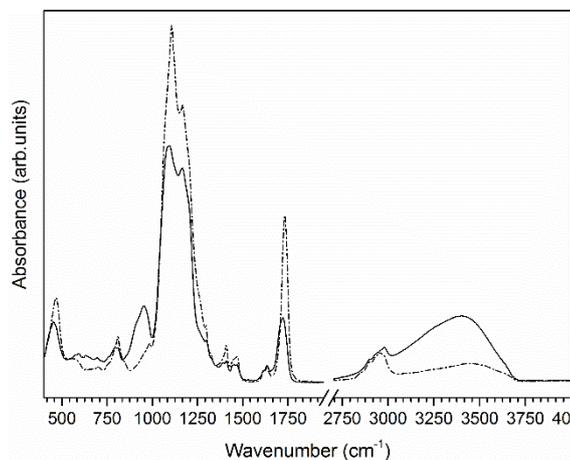


Figure II-31 : Spectres FTIR des revêtements condensés correspondant aux formulations en catalyse acide (trait plein) et en catalyse basique (tiret).

Une différence notable est observable entre les spectres FTIR des deux formulations (Figure II-31) en fonctionnalisation acrylate. En proportion des signaux de la silice condensée présents à 1080 et 1150 cm^{-1} correspondant à la silice condensée, les massifs caractéristiques des groupements hydroxyles (-OH) centrés sur 960 et 3300 cm^{-1} sont plus faibles en intensité pour la seconde version du composite, contenant les nanoparticules. La dernière contribution correspond également à l'eau adsorbée et aux groupements (C-H), mais la première est attribuée aux silanols. Or ce pic diminue significativement pour cette seconde version composite, ce qui signifie une couverture majoritaire des nanoparticules de silice par l'agent de couplage.

La faible proportion de silanols résiduels ainsi que l'éloignement stérique des particules provoqué par la fonctionnalisation et la présence de résine se cumulent avec l'élimination du catalyseur ammoniacal lors de la distillation pour stabiliser la formulation. En résultat, la formulation est bien plus stable que la version en catalyse acide malgré un extrait sec final supérieur ; seule une augmentation de 0,3 mPa.s est observable les trois premières semaines puis, d'après nos mesures, la formulation est stable plus de 6 mois sans aucune variation. La première faible évolution de la viscosité est attribuée à la réorganisation des monomères et oligomères de résine et de silice non condensés.

iii. Morphologie du nanocomposite

▪ Taille réelle des nanoparticules

Une lame mince fut préparée pour observation TEM (*Transmission Electron Microscopy*) à partir de la version finale du composite en version acrylate qui sera décrite dans les prochaines pages (Figure II-32). La coupe a été effectuée par abrasion FIB (*Focused Ion Beam*) dans l'épaisseur du revêtement déposé sur substrat silicium. Pour cette étude spécifiquement, l'épaisseur a été réduite à 350 nm. La couche mince noire observable en surface de l'image est un dépôt de protection.

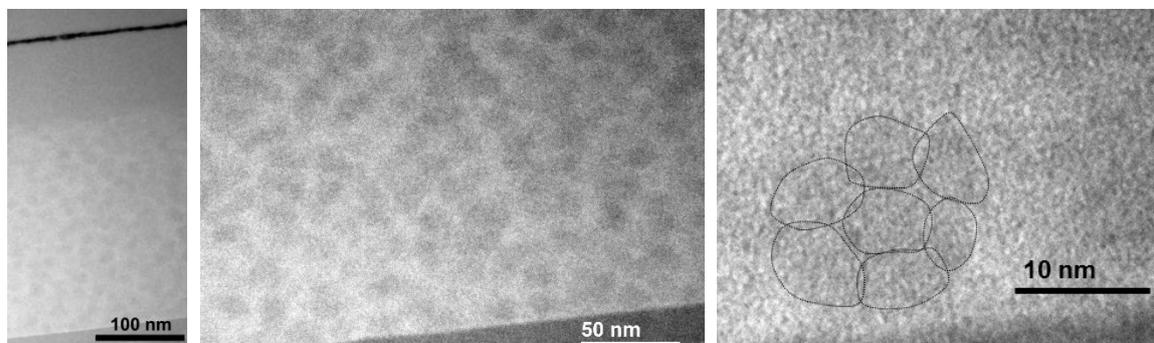


Figure II-32 : Observation TEM à différentes échelles d'une lame mince produite sur la formulation composite N° 2 par FIB, suivant l'épaisseur de 350 nm, après dépôt sur substrat silicium.

Dans cette observation, la silice plus dense apparaît en nuance de gris sombre sous la forme de nodules d'un diamètre moyen de 13 ± 2 nm. Les phases sont peu définies dans le volume, ce qui peut être dû soit aux conditions d'observation (épaisseur de la lame, résolution, etc.) compliquées par la nature fortement résistive du composite, soit au gradient d'alcoxysilane organique en périphérie des particules.

Les nodules ne sont pas de forme sphérique parfaite et, en considérant les limites d'observation en TEM, ils semblent constitués de l'agrégation de particules plus petites d'environ 5 nm de diamètres. Nous pouvons évoquer deux possibilités : soit l'agrégation a eu lieu lors de la synthèse Stöber et les petites particules correspondent aux nanoparticules primaires, soit l'agrégation a lieu lors de la fonctionnalisation, voire lors du dépôt. Dans tous les cas, le rayon hydrodynamique mesuré par DLS sous-estime ou surestime donc la taille physique des nanoparticules.

La première possibilité est cohérente avec le modèle de Van Blaaderen⁵⁸. Par ailleurs, nos observations correspondent à la moyenne haute de la taille des nanoparticules primaires, estimées à 3-5 nm par plusieurs études SAXS (*Small Angle X-ray Scattering*)⁶¹. La forme non sphérique des nodules est également cohérente avec l'hypothèse d'un arrêt presque total de la condensation après le début de l'agrégation évoqué dans la partie II.4.1-v.

La seconde possibilité n'est cependant pas à éliminer. À la fin de la synthèse Stöber, la suspension colloïdale est en équilibre avec son milieu. L'introduction de l'agent de couplage provoque un premier changement dans la balance du solvant. Puis, au cours de l'hydrolyse, la concentration en eau diminue ponctuellement alors que la concentration en méthanol augmente lors de la condensation. Ces évolutions diminuent puis augmentent donc la force ionique du solvant au cours de l'étape⁵⁸, ce qui peut provoquer la déstabilisation de la suspension colloïdale et entraîner une agglomération des nanoparticules peu ou non fonctionnalisées. À la fin de l'étape, la suspension est de nouveau en équilibre. Toutefois, au vu du taux d'agent de couplage introduit, ce phénomène devrait être limité. Par la suite lors du dépôt, l'effet stérique des agents de couplage devrait théoriquement limiter l'agrégation des particules.

▪ Morphologie de surface

Les hypothèses évoquées précédemment tendent toutes vers la présence d'une couche de surface constituée de la résine acrylate et des nanoparticules plus fines et moins fonctionnalisées. La morphologie de surface a donc été caractérisée par AFM à partir de balayages de 500 nm (Figure II-33) et de 25 μm .

Le premier résultat notable est que, tout comme la formulation composite N° 1 en catalyse acide, la rugosité est extrêmement faible. Sur un balayage de 25 μm , l'écart maximum observé est de 1,5 nm. Aucune porosité de surface supérieure à 5 nm, la limite de détection de notre pointe, n'est observable.

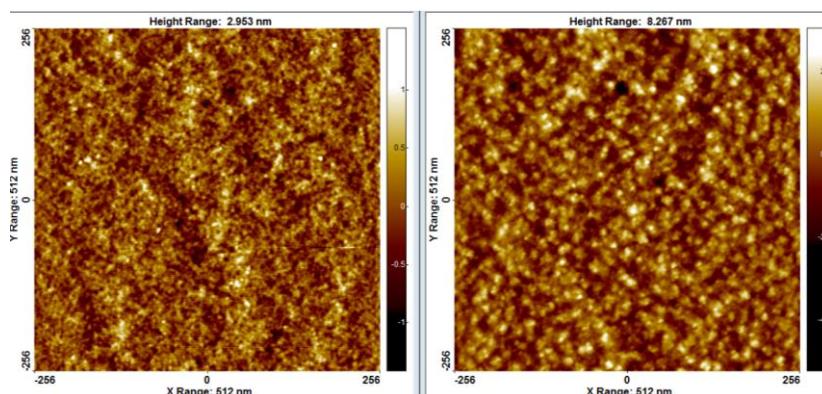


Figure II-33 : Image AFM de la surface des revêtements pour la formulation composite N° 1 (à droite) et N° 2 (à gauche) pour des balayages de 512x512 nm.

La rugosité RMS mesurée sur le balayage de 512*512 nm est de $0,75 \pm 0,05$ nm, donc faible, bien que légèrement plus élevée que celle du CP1 qui est de $0,31 \pm 0,05$ nm. Les nanoparticules de surface sont clairement identifiables. Le diamètre moyen doit être considéré avec précaution, car la pointe de l'AFM surestime la largeur des objets, toutefois la taille moyenne semble être d'environ 8 nm, ce qui est plus faible que le diamètre moyen observé en profondeur par imagerie TEM. Si cette observation est correcte, le résultat s'inscrit dans la tendance de migration en surface des particules plus fines, sans toutefois induire de porosité.

▪ Gradient dans l'épaisseur

Dans la première image TEM (Figure II-32), permettant une vue globale de l'épaisseur, une séparation est observable en surface ; un quart de l'épaisseur est constitué de silice sans séparation visible des nanoparticules. Il est fortement probable que cette zone soit constituée des monomères et oligomères de TEOS et de MEMO non condensés et des nanoparticules primaires résiduelles, formant une phase uniforme. Que cela soit en catalyse acide ou basique, plusieurs études décrivent la migration des clusters de silice plus petits ou faiblement fonctionnalisés en surface des revêtements lors des dépôts^{31,35,51}. Hsiang et al.⁶⁷ observent également la présence d'une séparation de phase « clairement visible » sur des revêtements de 12 μm .

Cependant, pour l'analyse TEM nous avons dû limiter l'épaisseur de l'échantillon à 350 nm, en modulant la viscosité de la formulation par dilution ; il est envisageable que la séparation de phase soit due à ces modifications de formulation. Pour éliminer cette possibilité, une nouvelle analyse de composition a été effectuée sur un échantillon de 4,5 μm en analysant par TOF-SIMS (*Time-Of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*) la matière abrasée sur la surface par FIB argon (Figure II-34). Par cette expérience, la composition dans l'épaisseur est obtenue. Dans le cas d'un composite avec séparation de phase définie, les résultats sont à interpréter avec précaution, car la vitesse d'abrasion peut dépendre de la phase concernée (nature, densité, etc.). Une première observation permet cependant de vérifier que dans l'épaisseur, les deux phases ont été consommées lors de l'abrasion, sans connaître toutefois la vitesse relative.

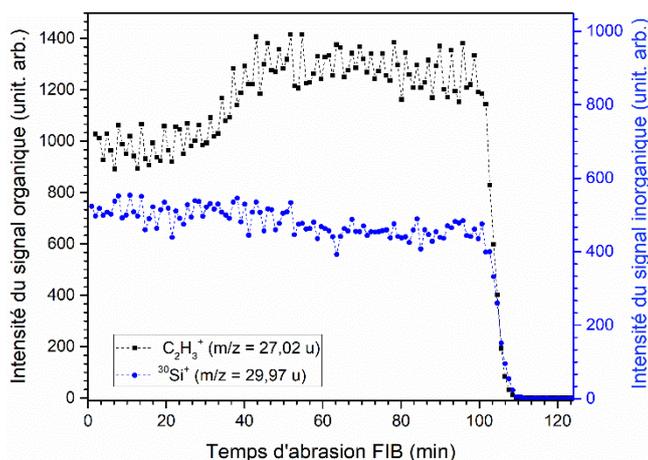


Figure II-34 : Analyse TOF-SIMS sur la formulation composite N° 2 couplée à une abrasion argon FIB suivant l'épaisseur de 4,5 μm , après dépôt sur substrat silicium.

Afin d'étudier la dispersion de la silice dans l'épaisseur (Figure II-34), nous sélectionnons l'espèce $^{30}\text{Si}^+$ ($m/z = 29,97$ u), en vérifiant l'évolution conjointe avec le $^{30}\text{SiH}^+$ ($m/z = 30,97$ u) et le SiC^+ ($m/z = 39,97$ u), tout en écartant le Si^+ ($m/z = 29,97$ u) dont le signal est saturé sur le détecteur. Les trois espèces choisies présentent une évolution similaire dans l'épaisseur (Figure II-34) ; le signal diminue faiblement dans la profondeur. Il est possible que la composition en silice soit globalement constante dans l'épaisseur, mais qu'en surface la taille des nanoparticules soit plus fine, donnant l'apparence d'une phase dense.

Parmi les signaux représentatifs de la phase organique, nous identifions spécifiquement les espèces suivantes : $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}^-$ ($m/z = 69$ u) et le $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2^-$ ($m/z = 85$ u) proposés dans la documentation⁷⁰. Ces signaux sont faibles et bruités, mais leur évolution est similaire à d'autres groupements caractéristiques plus petits : CH^+ ($m/z = 13,01$ u), CH_3^+ ($m/z = 15,02$ u) et enfin le C_2H_3^+ ($m/z = 27,02$ u), que nous comparons avec l'évolution de la silice (Figure II-34). Une nuance plus marquée est

observable. Dans l'hypothèse où la vitesse d'abrasion est globalement constante dans l'épaisseur, cette variation est donc observable à un tiers de la surface, ce qui correspond aux observations TEM.

L'intensité des signaux organiques est plus faible dans la proche surface, nous pouvons effectuer plusieurs hypothèses. Dans la première possibilité, la variation peut être provoquée par une différence de polymérisation, car la silice protège les couches internes des UV. Toutefois dans ce cas, nous devrions observer un gradient et non une rupture et nous savons par ailleurs que ce matériau possède une haute transparence à 365 nm, notre longueur d'onde de polymérisation. La seconde possibilité repose sur la présence de solvants résiduels non éliminés dans les couches internes. Or en FTIR les signaux caractéristiques de l'éthanol sont faibles et nous devrions également observer un gradient. Enfin, la dernière possibilité pouvant expliquer la diminution de l'intensité des signaux est qu'il s'agit d'une manifestation de la plus faible fonctionnalisation de surface des particules ; pour un même taux de silice, la contribution organique est réduite par la diminution du taux d'agent de couplage et de l'affinité avec la résine. Bien que les autres hypothèses ne soient pas négligeables, celle-ci est cohérente avec l'observation TEM et la théorie. Dans tous les cas, les espèces caractéristiques de la résine sont observables suivant toute l'épaisseur.

▪ Estimation de la composition dans l'épaisseur :

Nous savons désormais que cette formulation de composite présente un gradient de composition dans l'épaisseur due à une différence de répartition des nanoparticules de silice et de la résine acrylate. L'analyse TOF-SIMS ne permet cependant pas d'obtenir une estimation de la porosité dans l'épaisseur.

En faisant l'hypothèse que les solvants ne sont plus présents qu'en tant que traces, la composition atomique globale du composite peut être déduite de la formulation ; il est ainsi possible d'attribuer les signaux obtenus par TOF-SIMS correspondant aux nanoparticules de silice et à la phase organique à une distribution de matière en proportion. En connaissant la masse volumique de chaque phase, il est ensuite possible d'estimer la distribution en volume dans le composite. D'après la littérature, la densité de la phase organique est estimée à $1,18 \text{ g.cm}^{-3}$, soit celle d'un poly(acrylate) massique. Dans notre cas pratique, cette valeur peut être faussée par l'influence de la phase de silice sur la polymérisation pouvant densifier ou étendre le réseau polymère. D'après la littérature, la densité des nanoparticules de silice synthétisée par voie Stöber est évaluée à $1,9\text{-}1,95 \text{ g.cm}^{-3}$, bien que cette valeur soit discutée en fonction de la taille et de la méthode de synthèse et de mesure. Cette incertitude constitue également un biais expérimental.

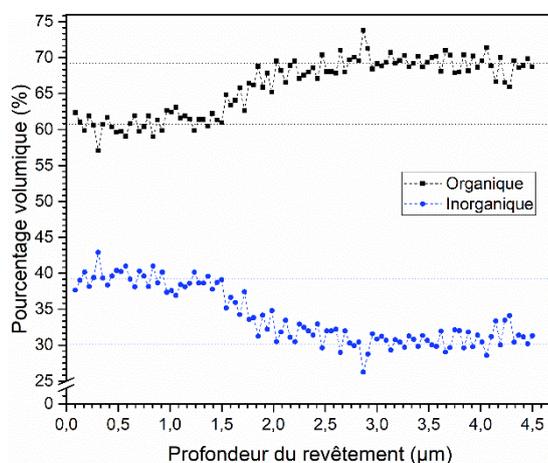


Figure II-35 : Estimation de la composition organique-inorganique en volume en fonction de la profondeur du composite N° 2 pour un dépôt de $4,5 \mu\text{m}$ sur substrat silicium.

La fraction organique et inorganique en volume de matière est présentée dans la Figure II-35. Les résultats sont présentés en fonction de l'épaisseur de la couche en estimant la vitesse d'abrasion de

l'analyse TOF-SIMS constante pour cette gamme de composition. Il est à noter que cette fraction en volume ne comprend pas une éventuelle porosité et est basée sur les estimations précédemment décrites.

Deux couches composites semblent donc superposées avec en surface une couche composite légèrement plus riche en silice avec une proportion volumique de 38 % en moyenne contre 30 % pour la couche interne. Cette différence de composition est suffisamment notable pour provoquer un gradient de propriétés mécaniques dans l'épaisseur. Cette possibilité sera évaluée dans le chapitre suivant.

iv. Bilan

Contrairement au composite N° 1, la formulation définie en catalyse basique présente une séparation de phase marquée entre les domaines de silice, présents sous la forme de nanoparticules, et la phase polymérique.

Les nanoparticules de silices issues de la synthèse Stöber sont recouvertes en surface par les agents de couplages, ce qui stabilise considérablement par répulsion stérique la formulation sous sa forme liquide en stockage. Un gradient est observable dans l'épaisseur de la couche et semble provenir de la dispersion de taille des nanoparticules ainsi que des réactifs non ou peu réagis présents sous la forme de monomères ou d'oligomères. Ce résultat est contraignant pour la modélisation de la couche par méthodes optiques, car l'indice optique évolue dans l'épaisseur.

Toutefois, aucune porosité de surface n'a été observée et le revêtement présente une rugosité extrêmement faible. La résistance en abrasion de surface est similaire au composite N° 1.

II.4.4 Conclusion : Composite N° 2

Dans cette partie, le procédé sol-gel appliqué en voie basique suivant la méthode Stöber a permis la définition d'une suspension de nanoparticules de silice d'une taille réelle moyenne de 10-12 nanomètres. Les paramètres portant sur les solvants et la catalyse ont été optimisés afin de permettre une synthèse rapide possédant un taux de matière sèche le plus élevé possible ; ces deux points étant d'ordinaire bloquants pour ces procédés. Pour autant que nous puissions l'observer, la synthèse est stable et reproductible jusqu'à un volume d'un litre. Ce premier résultat doit bien entendu être confirmé au long terme, mais est actuellement compatible avec nos attentes.

La fonctionnalisation permet d'isoler les nanoparticules de silice les uns des autres au sein de la matrice polymère hôte, ce qui rend cette formulation plus stable en stockage que son homologue en voie acide. Le taux de groupements hydrophiles (-OH) est également réduit ; l'influence de ce paramètre sur les propriétés barrières à l'eau sera évaluée par la suite.

La morphologie est toutefois complexe ; la dispersion de taille des nanoparticules est observable, mais non quantifiée et le composite s'organise suivant un gradient lors du dépôt du produit. Des clusters de silice plus fins (nanoparticules primaires, petits oligomères) migrent et produisent en surface une couche légèrement plus inorganique. En l'absence d'un procédé de dépôt totalement défini, la modélisation de l'indice optique ne pourra pas être effectuée.

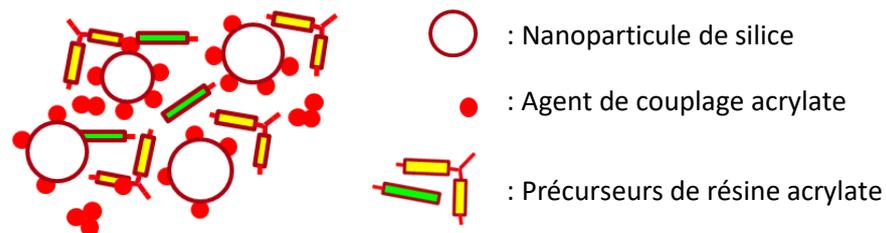


Figure II-36 : Représentation schématique de la formulation composite N° 2 (CP2).

Les analyses de surface ne font pas apparaître de porosité et la rugosité est très faible malgré la présence des particules. La couche apparaît globalement plus dense que pour le composite N° 1 et s'apparente à un polymère chargé. Nous attendons donc un comportement en contrainte plus élastoplastique, ce qui sera vérifié par la suite. La présence de phases de silice denses et séparées de la matrice polymère est également encourageante dans le but d'augmenter les propriétés barrières.

II.5 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons donc décrit et optimisé deux formulations nanocomposites organique-inorganiques. Dans l'état actuel de nos connaissances, la reproductibilité et la stabilité de la synthèse sont optimales pour une application préindustrielle ; le scale-up atteignable a été évalué jusqu'à un litre et la stabilité du vernis atteint six mois sans variation notable de la viscosité et des propriétés macroscopiques du dépôt. Ces deux formules sont donc des candidats solides qui seront appliqués sur les substrats de silicium comportant les dispositifs OLED.

Ces deux composites ont été principalement optimisés dans le but de favoriser la résistance en abrasion de surface bien que, pour l'instant, cette résistance mécanique n'ait pas été reliée aux paramètres intrinsèques des matériaux. Nous proposons d'aborder ce point dans le chapitre III lors d'une étude plus précise de ces composites par nanoindentation et nanoscratch.

Ces composites ont également été évalués en termes de morphologie afin d'obtenir des couches denses sans macro et microporosité visible. Ce paramètre a pour but, à la fois de produire des revêtements hautement transparents dans la gamme de longueur d'onde visibles, mais également de favoriser les propriétés barrières au gaz. Ces deux points dépendant du système OLED global, nous les évaluerons dans le chapitre IV.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Sanchez, C., and Gómez-Romero, P. "Hybrid Materials, Functional Applications. An Introduction." *Functional Hybrid Materials*. Weinheim, FRG, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. pp. 1–14.
2. L. Wilkes, G., Orler, B., and Huang, H.-H. "Ceramers-hybrid materials incorporating polymeric oligomeric species into inorganic glasses utilizing a sol-gel approach," *American Chemical Society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry*, V. 26, 1985, pp. 300–2.
3. Schmidt, H. "New type of non-crystalline solids between inorganic and organic materials," *Journal of Non-Crystalline Solids*, V. 73, No. 1, 1985, pp. 681–91.
4. Brinker, C. J., and Scherer, G. "Sol Gel Science: The Physics And Chemistry Of Sol Gel Processing," Gulf Professional Publishing, 1990.
5. Pope, E. J. A., and Mackenzie, J. D. "Sol-gel processing of silica," *Journal of Non-Crystalline Solids*, V. 87, No. 1, 1986, pp. 185–98.
6. Brinker, C. J. "Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure," *Journal of Non-Crystalline Solids*, V. 100, No. 1, 1988, pp. 31–50.
7. Collignon, F. "Cahier technologique Sol-Gel," Certech absl, 2008.
8. Brinker, C. J., and Scherer, G. W. "CHAPTER 9 - Structural Evolution during Consolidation." In: Brinker, C. J., Scherer, G. W., eds. *Sol-Gel Science*. San Diego, Academic Press, 1990. pp. 514–615.
9. Kang, D. J., Park, G. U., Park, H. Y., et al. "A high-performance transparent moisture barrier using surface-modified nanoclay composite for OLED encapsulation," *Progress in Organic Coatings*, V. 118, 2018, pp. 66–71.
10. Im, H.-G., Park, H. Y., and Kang, D. J. "Class-II-type nanosilica-epoxy hybrid coating with high moisture barrier performance and mechanical robustness," *Progress in Organic Coatings*, V. 126, 2019, pp. 136–41.
11. Jeong, E. G., Kwon, S., Han, J. H., et al. "A mechanically enhanced hybrid nano-stratified barrier with a defect suppression mechanism for highly reliable flexible OLEDs," *Nanoscale*, V. 9, No. 19, 2017, pp. 6370–9.
12. Chung, M.-H., Lin, J.-S., Hsieh, T.-E., et al. "Preparation of organic/inorganic hybrid nanocomposites by ultraviolet irradiation and their packaging applications for organic optoelectronic devices," *Applied Surface Science*, V. 257, No. 21, 2011, pp. 9142–51.
13. Costacurta, S., Malfatti, L., Falcaro, P., et al. "Photocurable silica hybrid organic–inorganic films for photonic applications," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, V. 44, No. 1, 2007, pp. 59–64.
14. Sun, L., Kurosawa, Y., Ito, H., et al. "Solution processing of alternating PDMS/SiO_x multilayer for encapsulation of organic light emitting diodes," *Organic Electronics*, V. 64, 2019, pp. 176–80.
15. Choi, G.-M., Jin, J., Shin, D., et al. "Flexible Hard Coating: Glass-Like Wear Resistant, Yet Plastic-Like Compliant, Transparent Protective Coating for Foldable Displays," *Advanced Materials*, V. 29, No. 19, 2017, p. 1700205.
16. Mandlik, P., Gartside, J., Han, L., et al. "A single-layer permeation barrier for organic light-emitting displays," *Applied Physics Letters*, V. 92, No. 10, 2008, p. 103309.
17. Kaur, M., and Srivastava, A. K. "Photopolymerization: A Review," *Journal of Macromolecular Science, Part C*, V. 42, No. 4, 2002, pp. 481–512.
18. Belon, C., Chemtob, A., Croutxé-Barghorn, C., et al. "A Simple Method for the Reinforcement of UV-Cured Coatings via Sol-Gel Photopolymerization," *Macromolecular Materials and Engineering*, V. 296, No. 6, 2011, pp. 506–16.
19. Malucelli, G., Priola, A., Amerio, E., et al. "Surface and barrier properties of hybrid nanocomposites containing silica and PEO segments," *Journal of Applied Polymer Science*, V. 103, No. 6, 2007, pp. 4107–15.
20. Mammeri, F., Le Bourhis, E., Rozes, L., et al. "Elaboration and mechanical characterization of nanocomposites thin films: Part I: Determination of the mechanical properties of thin films prepared by in situ polymerisation of tetraethoxysilane in poly(methyl methacrylate)," *Journal of the European Ceramic Society*, V. 26, No. 3, 2006, pp. 259–66.

21. Bommel, M. J. van., Wolde, P. M. C. ten., and Bernards, T. N. M. "The influence of methacryloxypropyltrimethoxysilane on the sol-gel process of TEOS," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, V. 2, Nos. 1–3, 1994, pp. 167–70.
22. Shang, D., Sun, X., Hang, J., et al. "Preparation and stability of silica sol/TPGDA dispersions and its application in the UV-curable hybrid coatings for fire protection," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, V. 67, No. 1, 2013, pp. 39–49.
23. Kunst, S. R., Cardoso, H. R. P., Oliveira, C. T., et al. "Corrosion resistance of siloxane–poly(methyl methacrylate) hybrid films modified with acetic acid on tin plate substrates: Influence of tetraethoxysilane addition," *Applied Surface Science*, V. 298, 2014, pp. 1–11.
24. Sangermano, M., Gaspari, E., Vescovo, L., et al. "Enhancement of scratch-resistance properties of methacrylated UV-cured coatings," *Progress in Organic Coatings*, V. 72, No. 3, 2011, pp. 287–91.
25. Wojcik, A. B., and Klein, L. C. "Transparent inorganic/organic copolymers by the Sol-Gel process: Copolymers of tetraethyl orthosilicate (TEOS), vinyl triethoxysilane (VTES) and (meth)acrylate monomers," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, V. 4, No. 1, 1995, pp. 57–66.
26. Eo, Y.-J., Kim, D.-J., Bae, B.-S., et al. "Coating of Tetraethylorthosilicate (TEOS)/Vinyltriethoxysilane (VTES) Hybrid Solution on Polymer Films," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, V. 13, Nos. 1–3, 1998, pp. 409–13.
27. Peng, S., Zeng, Z., Zhao, W., et al. "Performance evaluation of mercapto functional hybrid silica sol–gel coating on copper surface," *Surface and Coatings Technology*, V. 251, 2014, pp. 135–42.
28. Amerio, E., Fabbri, P., Malucelli, G., et al. "Scratch resistance of nano-silica reinforced acrylic coatings," *Progress in Organic Coatings*, V. 62, No. 2, 2008, pp. 129–33.
29. Jang, J., Bae, J., and Kang, D. "Role of silane coupling agents for performance improvement of poly(vinyl acetate)/tetraethyl orthosilicate hybrid composites prepared by a sol–gel process," *Polymer International*, V. 50, No. 11, 2001, pp. 1247–51.
30. Landry, C. J. T., Coltrain, B. K., Wesson, J. A., et al. "In situ polymerization of tetraethoxysilane in polymers: chemical nature of the interactions," *Polymer*, V. 33, No. 7, 1992, pp. 1496–506.
31. Alvarado-Rivera, J., Muñoz-Saldaña, J., and Ramírez-Bon, R. "Nanoindentation testing of SiO₂-PMMA hybrid films on acrylic substrates with variable coupling agent content," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, V. 54, No. 3, 2010, pp. 312–8.
32. Alvarado-Rivera, J., Muñoz-Saldaña, J., and Ramírez-Bon, R. "Determination of fracture toughness and energy dissipation of SiO₂-poly(methyl methacrylate) hybrid films by nanoindentation," *Thin Solid Films*, V. 519, No. 16, 2011, pp. 5528–34.
33. Kim, S. W. "Characterization of UV curable hybrid hard coating materials prepared by sol-gel method," *Korean Journal of Chemical Engineering*, V. 28, No. 1, 2010, pp. 298–303.
34. Yahyaei, H., and Mohseni, M. "Mechanically controlled, morphologically determined sol–gel derived UV curable hybrid nanocomposites: SAXS and DMTA studies," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, V. 66, No. 2, 2013, pp. 187–92.
35. Rezaei, M., Mohseni, M., and Yahyaei, H. "A study on water and oxygen permeability of BOPP coated with hybrid UV cured nanocoatings," *Progress in Organic Coatings*, V. 99, 2016, pp. 72–9.
36. Tadanaga, K., Azuta, K., and Minami, T. "Preparation of Organic-Inorganic Hybrid Coating Films from Vinyltriethoxysilane-Tetraethoxysilane by the Sol-Gel Method," *Journal of the Ceramic Society of Japan*, V. 105, No. 1223, 1997, pp. 555–8.
37. Basu, S. K., Scriven, L. E., Francis, L. F., et al. "Mechanism of wrinkle formation in curing coatings," *Progress in Organic Coatings*, V. 53, No. 1, 2005, pp. 1–16.
38. Bauer, F., Sauerland, V., Ernst, H., et al. "Preparation of Scratch- and Abrasion-Resistant Polymeric Nanocomposites by Monomer Grafting onto Nanoparticles, 4," *Macromolecular Chemistry and Physics*, V. 204, No. 3, 2003, pp. 375–83.
39. Li, F., Zhou, S., and Wu, L. "Preparation and characterization of UV-curable MPS-modified silica nanocomposite coats," *Journal of Applied Polymer Science*, V. 98, No. 5, 2005, pp. 2274–81.
40. Li, S., Wang, J., Zhao, S., et al. "Effect of surface modification and medium on the rheological properties of silica nanoparticle suspensions," *Ceramics International*, V. 42, No. 6, 2016, pp. 7767–73.
41. Kang, D. J., Han, D. H., and Kang, D. P. "Fabrication and characterization of photocurable inorganic–organic hybrid materials using organically modified colloidal-silica nanoparticles and acryl resin," *Journal of Non-Crystalline Solids*, V. 355, No. 7, 2009, pp. 397–402.

42. Stöber, W., Fink, A., and Bohn, E. "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range," *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 26, No. 1, 1968, pp. 62–9.
43. Im, H.-G., Park, G. U., Park, H. Y., et al. "A robust transparent protective hard-coating material using physicochemically-incorporated silica nanoparticles and organosiloxanes," *Progress in Organic Coatings*, V. 105, 2017, pp. 330–5.
44. Innocenzi, P. "Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectramicrostructure overview," *Journal of Non-Crystalline Solids*, V. 316, Nos. 2–3, 2003, pp. 309–19.
45. Yahyaei, H., Mohseni, M., and Bastani, S. "Using Taguchi experimental design to reveal the impact of parameters affecting the abrasion resistance of sol-gel based UV curable nanocomposite films on polycarbonate," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, V. 59, No. 1, 2011, pp. 95–105.
46. Cho, J.-D., Ju, H.-T., and Hong, J.-W. "Photocuring kinetics of UV-initiated free-radical photopolymerizations with and without silica nanoparticles," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, V. 43, No. 3, 2005, pp. 658–70.
47. Sadej, M., Gojzewski, H., and Andrzejewska, E. "Photocurable polymethacrylate-silica nanocomposites: correlation between dispersion stability, curing kinetics, morphology and properties," *Journal of Polymer Research*, V. 23, No. 6, 2016, pp. 1–11.
48. Mammeri, F. "Relation entre la structure et les propriétés mécaniques de films minces hybrides organiques-inorganiques préparés par voie sol-gel." Université Paris VI, 2003.
49. Li, F., Zhou, S., and Wu, L. "Effects of preparation method on microstructure and properties of UV-curable nanocomposite coatings containing silica," *Journal of Applied Polymer Science*, V. 98, No. 3, 2005, pp. 1119–24.
50. Provost, M., Raulin, K., Maindron, T., et al. "Influence of silane coupling agent on the properties of UV curable SiO₂-PMMA hybrid nanocomposite," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, V. 89, No. 3, 2019, pp. 796–806.
51. Mohseni, M., Bastani, S., and Jannesari, A. "Effects of silane precursors on curing behavior of UV-curable hybrid coatings," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, V. 119, No. 1, 2014, pp. 515–26.
52. Wu, J., Ma, G., Li, P., et al. "Preparation of multifunctional thiol- and acrylate-terminated polyurethane: A comparative study on their properties in UV curable coatings," *Journal of Applied Polymer Science*, V. 131, No. 18, 2014, p. n/a-n/a.
53. Esposito Corcione, C., and Frigione, M. "Factors influencing photo curing kinetics of novel UV-cured siloxane-modified acrylic coatings: Oxygen inhibition and composition," *Thermochimica Acta*, V. 534, 2012, pp. 21–7.
54. Bormashenko, E. "Breath-Figure Self-Assembly, a Versatile Method of Manufacturing Membranes and Porous Structures: Physical, Chemical and Technological Aspects," *Membranes*, V. 7, No. 3, 2017.
55. Matsoukas, T., and Gulari, E. "Monomer-addition growth with a slow initiation step: A growth model for silica particles from alkoxides," *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 132, No. 1, 1989, pp. 13–21.
56. LaMer, V. K., and Dinegar, R. H. "Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols," *Journal of the American Chemical Society*, V. 72, No. 11, 1950, pp. 4847–54.
57. Bogush, G. H., and Zukoski, C. F. "Uniform silica particle precipitation: An aggregative growth model," *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 142, No. 1, 1991, pp. 19–34.
58. Van Blaaderen, A., Van Geest, J., and Vrij, A. "Monodisperse colloidal silica spheres from tetraalkoxysilanes: Particle formation and growth mechanism," *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 154, No. 2, 1992, pp. 481–501.
59. Lindberg, R., Sundholm, G., Pettersen, B., et al. "Multivariate analysis of the size dependence of monodisperse silica particles prepared according to the sol-gel technique," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, V. 123–124, 1997, pp. 549–60.
60. Tan, C. G., Bowen, B. D., and Epstein, N. "Production of monodisperse colloidal silica spheres: Effect of temperature," *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 118, No. 1, 1987, pp. 290–3.
61. Huang, Y., and Pemberton, J. E. "Synthesis of uniform, spherical sub-100nm silica particles using a conceptual modification of the classic LaMer model," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, V. 360, No. 1, 2010, pp. 175–83.

62. Sadasivan, S., Dubey, A. K., Li, Y., et al. "Alcoholic Solvent Effect on Silica Synthesis—NMR and DLS Investigation," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, V. 12, No. 1, 1998, pp. 5–14.
63. Gabsi Wolf, N. "Etude et modélisation de la précipitation de la silice selon le procédé Stöber en phase homogène et en émulsion." Université de Lorraine, 2007.
64. Matsuoka, J., Numaguchi, M., Yoshida, S., et al. "Heat of Reaction of the Hydrolysis-Polymerization Process of Tetraethyl Orthosilicate in Acidic Condition," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, V. 19, No. 1, 2000, pp. 661–4.
65. De Monredon, S. "Interaction Organosilane / Silice de précipitation : du milieu hydro-alcoolique au milieu aqueux." Université de Paris VI, 2004.
66. Posthumus, W., Magusin, P. C. M. M., Brokken-Zijp, J. C. M., et al. "Surface modification of oxidic nanoparticles using 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane," *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 269, No. 1, 2004, pp. 109–16.
67. Hsiang, H.-I., Chang, Y.-L., Chen, C.-Y., et al. "Silane effects on the surface morphology and abrasion resistance of transparent SiO₂/UV-curable resin nano-composites," *Applied Surface Science*, V. 257, No. 8, 2011, pp. 3451–4.
68. Bauer, F., Ernst, H., Hirsch, D., et al. "Preparation of Scratch and Abrasion Resistant Polymeric Nanocomposites by Monomer Grafting onto Nanoparticles, 5," *Macromolecular Chemistry and Physics*, V. 205, No. 12, 2004, pp. 1587–93.
69. Yu, Y.-Y., Chen, C.-Y., and Chen, W.-C. "Synthesis and characterization of organic–inorganic hybrid thin films from poly(acrylic) and monodispersed colloidal silica," *Polymer*, V. 44, No. 3, 2003, pp. 593–601.
70. Py, M. "Study of interfaces and nanometric structures by ToF-SIMS : upon a spatially resolved quantitative analysis." phdthesis, Université de Grenoble, 2011.

III.1	Introduction	124
III.2	Considérations générales	125
III.2.1	<i>Comportement mécanique spécifique aux matériaux composites</i>	<i>125</i>
III.2.2	<i>Outil expérimental : la nanoindentation ou l'indentation instrumentée</i>	<i>127</i>
III.3	Stabilité environnementale des dépôts composites	136
III.3.1	<i>Stabilité du revêtement en stockage en conditions ambiantes.....</i>	<i>136</i>
III.3.2	<i>Stabilité du revêtement en conditions climatiques</i>	<i>140</i>
III.3.3	<i>Conclusion.....</i>	<i>143</i>
III.4	Utilisation des composites pour la protection mécanique des substrats	144
III.4.1	<i>Comportement des revêtements face à la déformation</i>	<i>144</i>
III.4.2	<i>Paramètres matériaux des nanocomposites</i>	<i>149</i>
III.4.3	<i>Optimisation du procédé de dépôt.....</i>	<i>154</i>
III.4.4	<i>Conclusion : propriétés mécaniques des nanocomposites étudiés.....</i>	<i>158</i>
III.5	Conclusion.....	160
	Références bibliographiques	161

III.1 INTRODUCTION

Dans le Chapitre II les formulations composites ont été optimisées de manière empirique, notamment pour leurs propriétés mécaniques de résistance en abrasion, à l'aide de caractérisations usuelles de laboratoire. Par la suite, l'étude de morphologie a révélé deux structures très différentes, liées à l'impact de la catalyse du procédé sol-gel, bien que les compositions soient initialement similaires. Ces changements ont un impact sur les propriétés mécaniques, que nous proposons d'étudier.

Nous recherchons donc, dans ce chapitre, à affiner notre compréhension des caractéristiques intrinsèques de nos matériaux. L'accent sera porté sur le lien entre les caractéristiques mécaniques propres aux matériaux et l'impact sur les conditions de fabrication, de stockage et d'utilisation des dispositifs OLEDs.

Deux points critiques du cahier des charges de fabrication seront en particulier étudiés ; en premier lieu l'impact du temps et des conditions de stockage sur les propriétés intrinsèques, ce paramètre étant critique pour l'utilisation en conditions réelles des matériaux au sein des dispositifs OLEDs, et dans un second temps, la compatibilité des matériaux avec le procédé de découpe et d'individualisation des substrats.

Dans cette partie, les deux formulations composites seront comparées avec deux références matériaux : la résine purement organique poly(acrylate) sans ajout de domaines de silice, et un dépôt purement inorganique SiO_x .

III.2 CONSIDERATIONS GENERALES

III.2.1 Comportement mécanique spécifique aux matériaux composites

Dans le chapitre précédent, nous avons abordé la morphologie des matériaux présentés dans cette étude (Tableau III-1) : le composite N°1 et le composite N°2. Ces deux formulations sont des composites au sens de leur composition, car elles mêlent à la fois une phase purement organique avec une phase inorganique.

Toutefois, au regard de leurs morphologies, la formulation CP1 présente une séparation de phase à l'échelle nanométrique, la phase organique-inorganique totale est plus proche d'un copolymère à bloc. Au contraire, la formulation CP2 peut être séparée en deux phases distinctes : une matrice polymère et des charges de silice sphériques de l'ordre de la dizaine de nanomètre servant de renforts. Au sens mécanique du terme, seule la formulation CP2 est donc un composite, cette sous-partie lui est donc dédiée.

Notation de la couche	Matériaux
CP1	Composite photosensible négatif N° 1, matrice de silice fonctionnalisée acrylate en mélange avec des précurseurs polymères acrylates. Composite détaillé dans les sections précédentes.
CP2	Composite photosensible négatif N° 2, nanoparticules de silice fonctionnalisées acrylate en mélange avec des précurseurs polymères acrylates. Composite détaillé dans les sections précédentes.
R _{CP2}	Résine photosensible négative, mélange de précurseurs acrylates, formulation témoin sans silice. Polymère peu hydrophile, amorphe, réticulé.
SiO ₂	Matériau silicié témoin complètement inorganique déposé par PE-CVD.

Tableau III-1 : Nature et notation des matériaux utilisés dans l'étude des propriétés mécaniques.

i. Lois de mélange

Plusieurs lois, dites lois de mélange, permettent d'évaluer l'impact de l'ajout d'une phase de renfort sur les propriétés élastiques d'une matrice. La difficulté principale réside dans le fait d'attribuer la bonne loi au système donné. Ces lois s'expriment principalement en fonction du module de cisaillement (G) et du ratio volumique de renfort (ϕ) dans la matrice. Pour rappel, pour un matériau considéré comme isotrope, (G) s'exprime en fonction du module d'élasticité (E) et du coefficient de Poisson (ν) tel que :

$$G = \frac{E}{2 \cdot (1 - \nu)} \quad \text{Eq. III-1}$$

▪ Loi série ou parallèle

Les lois série ou parallèle généralisées par Nielsen *et al.*¹ sont les plus simples pour exprimer le comportement en mélange d'inclusions (i) dans une matrice (m) et pondérer les propriétés de chaque phase par la fraction volumique.

$$G^n = \phi \cdot G_i^n + (1 - \phi) \cdot G_m^n \quad \text{Eq. III-2}$$

L'exposant (n) vaut -1 pour la loi série, 1 pour la loi parallèle et est positif pour toute loi logarithmique. En considérant que le module des inclusions (ici silice) est bien supérieur à celui de la matrice (ici polymère), alors les lois série et parallèle représentent les deux configurations extrêmes.

La première correspond au cas où toute la déformation serait supportée par la matrice et, dans ce cas, le module d'élasticité du composite est faible. La seconde correspond au cas où tout est, au contraire, supporté par les inclusions, ce qui induit un module d'élasticité du composite élevé. Ce cas particulier s'exprime quand les renforts sont accolés de manière continue sans entassement.

Dans la pratique, ces deux bornes ne sont pas adaptées pour nos mélanges composites ². Sous contrainte, à partir d'un certain taux d'inclusion, la morphologie du composite passe du type « inclusions dans une matrice » à « inclusions continues » ce qui entraîne une rupture du modèle. D'un point de vue expérimental, le plus simple est probablement de formuler des composites avec différentes fractions volumiques et de mesurer leurs propriétés afin d'établir une loi de mélange. Toutefois, dans notre cas une séparation proche de la surface a été observée et ce phénomène peut évoluer avec la formulation.

▪ Notion de fraction d'inclusion maximale

En considérant une inclusion de type sphérique, alors il existe une fraction volumique d'inclusion maximale (ϕ_{max}). Pour une suspension monodisperse parfaite alors (ϕ_m) vaut 0,63, mais en pratique la valeur dépend de la distribution de la taille des particules.

Cette notion a été prise en compte par Nielsen et al. ¹ qui proposent une généralisation des modèles tel que :

$$\frac{G_{composite}}{G_m} = \frac{1 + A \cdot \phi}{1 - B \cdot \psi \cdot \phi}$$

Eq. III-3

$$\text{Avec : } A = \frac{7-5 \cdot v_m}{8-10 \cdot v_m} ; B = \frac{(G_i/G_m)-1}{(G_i/G_m)+A} ; \psi = 1 + \frac{1-\phi_{max}}{\phi_{max}^2} \cdot \phi$$

Ce modèle considère une distribution aléatoire des renforts dans la matrice et une interaction négligeable entre les nanoparticules. Or, dans le cas contraire, le module élastique peut être fortement impacté.

ii. Notion d'interactions entre les inclusions

D'un côté, la présence d'agrégats d'inclusion peut former un piège pour un volume de matrice qui n'est donc plus soumis au champ de contraintes, on parle de volume de « matrice occluse ». De l'autre, ces agrégats peuvent traverser tout l'échantillon comme un pilier et renforcer ponctuellement le composite, on parle de « percolation mécanique ». Les travaux issus de la littérature s'accordent sur le fait que ces phénomènes sont observés dans le cas d'interaction forte entre les inclusions ².

Dans le cas particulier de la formulation CP2, aucun agrégat n'a été observé par imagerie TEM. Le composite est produit tel que les nanoparticules de silice soient bien éparpillées dans le système par les agents de couplage en surface. La connectivité entre deux renforts n'est donc possible que dans le cas d'une chaîne de polymérisation courte entre deux agents de couplage, et quand bien même statistiquement ce phénomène se produirait, la cohésion mécanique serait faible. Dans le cas particulier de la matrice polymère renforcée par des nanoparticules de silice fonctionnalisées, la probabilité de percolation mécanique et de volumes de matrice occluse est donc considérée comme faible.

iii. Influence du composite de type II

En pratique, les agents de couplages utilisés dans la formulation permettent de disperser efficacement les inclusions dans la matrice. Cependant, une partie de la phase organique est ainsi

immobilisée en surface des nanoparticules, créant une « interphase ». Cette couche peut être prise en compte dans des modèles multiphase complexes ou alors en augmentant de manière raisonnée la fraction volumique de renfort.

Dans son manuscrit de thèse ², Emmanuelle Chabert compare les modules de cisaillement de composites organiques-inorganiques comportant des nanoparticules de silice avec et sans agent de couplage. D'après ces travaux, l'encapsulation des nanoparticules de silice permet effectivement de diminuer la connectivité entre les inclusions et de réduire le module élastique total du composite.

III.2.2 Outil expérimental : la nanoindentation ou l'indentation instrumentée

La nanoindentation, autrement appelée indentation instrumentée, est une technique de caractérisation mécanique locale des matériaux s'appliquant aussi bien pour les échantillons massifs que pour les couches minces.

Pour un revêtement de quelques microns tel que le nôtre, les deux propriétés principales mesurées sont la nanodureté (H) et le module élastique ou module d'Young (E) local ; il est également possible de qualifier le fluage du matériau, l'adhérence sur le substrat et la réversibilité de la déformation. Il est à noter que les valeurs mesurées ici sont des caractéristiques locales et propres au test de nanoindentation.

i. Principe de fonctionnement

Comme pour tout essai d'indentation, une pointe de géométrie et de propriétés mécaniques connues pénètre la surface de l'échantillon. Cependant, dans ce cas précis de l'indentation dite instrumentée, la force au contact (P) ainsi que la profondeur de pénétration (h) sont monitorées au cours du temps, ainsi les données brutes permettent de tracer le déplacement en fonction de la charge (Figure III-1.b). La force de l'indenteur est appliquée par le biais d'une bobine magnétique avec contrôle du courant. Le déplacement est mesuré par un capteur capacitif. (Figure III-1.a).

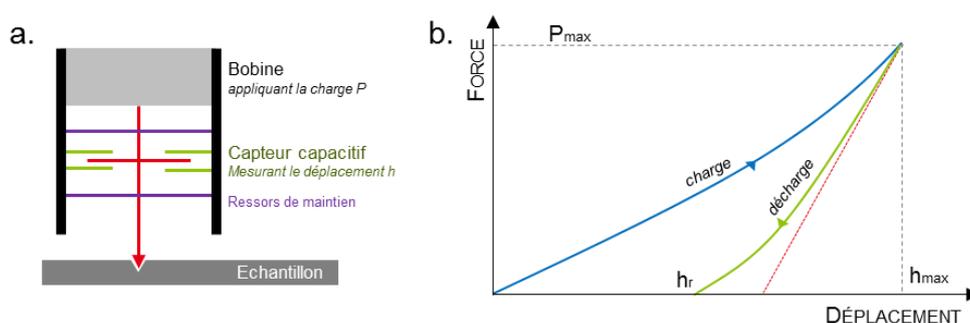


Figure III-1 : (a) Représentation schématique du dispositif de nanoindentation et (b) courbe charge-déplacement correspondant à la réponse en charge et en décharge.

Lors de la charge, la force appliquée augmente jusqu'à atteindre le couple force-déplacement maximal souhaité (P_{max} ; h_{max}). À la fin de cette première étape, les matériaux peuvent évoluer en fluage, c'est-à-dire présenter une déformation différée liée à la relaxation de la contrainte constante (P_{max}) appliquée par l'indenteur. Il est donc possible, soit de prendre le fluage en considération et d'attendre la stabilisation, soit de provoquer un retrait instantané. La dernière étape de décharge consiste à retirer l'indenteur tout en conservant le contact avec la surface.

Pour l'essai de nanorayure, le principe est identique, c'est-à-dire que la force ou le déplacement sont contrôlés en tout instant, mais par ailleurs un déplacement latéral est appliqué. Pour obtenir le

profil topographique des déformations obtenues, la pointe d'indentation est déplacée sur les surfaces à une faible force appliquée, à la manière d'un profilomètre mécanique.

En pratique, la déformation des matériaux présente une composante dite élastique, réversible, et une composante dite plastique, irréversible. La profondeur de l'empreinte résiduelle (h_r) après une indentation de profondeur (h_{max}) correspond à la déformation plastique résiduelle sous et autour de l'indenteur. La première information directement accessible par lecture de la courbe est donc le degré de réversibilité (%r) de l'essai :

$$\%r = 1 - \frac{h_r}{h_{max}} \quad \text{Eq. III-4}$$

L'étude des propriétés mécaniques nécessite un examen plus minutieux des données et le calcul de l'aire de contact pour toute profondeur de pénétration (h).

▪ **Modélisation des courbes**

La plupart des méthodes d'analyses sont basées sur l'étude de la courbe de décharge et, parmi elles, celle d'Oliver et Pharr³ est la plus utilisée. Les auteurs expriment l'hypothèse que, lors de la charge, les déformations sont de nature élastoplastique, mais que, lors de la décharge, seuls les déplacements élastiques entrent en jeu ou qu'au moins la plasticité inverse est négligeable. Par la suite nous définirons l'aire de contact (A_c) comme la projection suivant l'axe z de la surface en contact avec l'indenteur (Figure III-2). Nous utiliserons un indenteur de type Berkovich, c'est-à-dire une pointe pyramidale à base triangulaire (Tableau III-2.b).

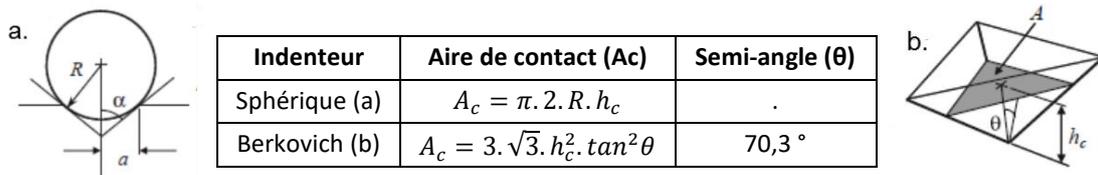


Tableau III-2 : Aires de contact projetées pour les indenteurs de types sphériques et Berkovich.

Le comportement en charge est généralement proposé suivant la loi de puissance suivante⁴ :

$$P = K \cdot (h)^a \quad (\text{loi de Meyer}) \quad \text{Eq. III-5}$$

Le paramètre (a) est une constante et (K) est un paramètre dépendant des propriétés élastoplastiques du matériau, mais aussi de la géométrie de l'indenteur. Pour un matériau homogène sans évolution dans la profondeur, il est même possible de modéliser les courbes proportionnellement au carré du déplacement. Toutefois, dans notre cas, l'homogénéité n'est pas assurée à cause à la fois de la composition de la couche et de l'influence du substrat.

La première méthode de Doerner et Nix⁵ modélisait la courbe de décharge par la tangente au point de charge maximale, la relaxation de la surface n'est pas du tout prise en compte et la méthode ne fonctionne que pour des matériaux au comportement très plastique. Oliver et Pharr³ ainsi que Loubet *et al.*⁶ proposèrent donc l'hypothèse que le comportement en décharge est décrit par une loi de puissance :

$$P = \alpha \cdot (h - h_r)^m \quad (\text{relation de Sneddon}) \quad \text{Eq. III-6}$$

En considérant (P, h) le couple force-déplacement et (h_r) la profondeur de l'empreinte résiduelle. Les paramètres (α) et (m) sont des constantes déterminées expérimentalement. L'accent est mis sur la modélisation des premiers temps de la décharge.

▪ **Propriétés mécaniques déduites de l'essai de nanoindentation**

Par définition, la dureté représente la résistance du matériau à la pénétration d'un poinçon dans le volume de l'échantillon. Le module d'élasticité représente la résistance à la déformation élastique d'un matériau sous une contrainte donnée, indépendamment de la géométrie de l'échantillon, et tant que la limite d'élasticité n'est pas atteinte.

→ **Détermination de la dureté**

En indentation conventionnelle (Brinell ou Vickers), la dureté est définie comme le rapport de la charge de l'indenteur sur l'aire de contact. En nanoindentation, la dureté (H) est mesurée lors de la charge et déterminée en fonction de la charge (P) appliquée sur la surface projetée (A_c).

$$H = \frac{P}{A_c} \quad \forall z \quad \text{Eq. III-7}$$

La méthode d'Oliver et Pharr reprend la même définition. Il est à noter que la mesure de la nanodureté dévie de celle de la dureté macroscopique, car elle prend en compte à la fois les déformations plastiques et élastiques propres à l'essai.

→ **Détermination du module d'élasticité**

La contribution de l'indenteur doit être prise en compte dans le calcul du module d'élasticité, car le déplacement total mesuré est la somme de la contribution de l'échantillon, mais aussi de l'équipement. On définit donc le module élastique réduit (E_r) en fonction des modules et des coefficients de Poisson de l'échantillon et de l'indenteur, respectivement (E, ν) et (E_i, ν_i).

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \quad \text{Eq. III-8}$$

La raideur (S) est définie comme la dérivée de la force par rapport au déplacement au point de charge. En posant l'hypothèse que la décharge est dirigée par la relaxation élastique du matériau, alors le module réduit (E_r) correspondant à l'aire de contact projetée (A_c) s'exprime tel que :

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2 \cdot \beta \cdot \sqrt{A_c}} \cdot S \quad \text{Eq. III-9}$$

Le paramètre (β) est une constante corrective liée à la géométrie de l'indenteur que Oliver et Pharr mentionnèrent dans une publication plus récente ⁷. La valeur la plus utilisée dans la littérature pour un indenteur Berkovich est de 1,034.

▪ **Détermination de l'aire de contact**

Nous l'avons vu, la dureté et le module élastique s'expriment en fonction de l'aire de contact. Or, cette donnée ne peut pas être exprimée directement en fonction de la profondeur de l'indentation brute car, en fonction des matériaux, des phénomènes d'affaissement (*sink-in*) ou d'entassement (*pile-up*) peuvent apparaître et provoquer une mésestimation de la valeur (Figure III-2). Ces événements sont dus à la réponse du matériau et à la plasticité dans l'environnement de la pointe.

On exprimera (h_c) la profondeur de contact réelle entre l'indenteur et l'échantillon et (h_s) la valeur d'élévation ou d'enfoncement de la surface. La profondeur (h) est connue, il faut donc déterminer le déplacement de la surface (h_s).

$$h_c = h - h_s \quad \forall z \quad \text{Eq. III-10}$$

Cheng *et al.*⁴ ont démontré que le rapport (h_c/h) est lié à trois paramètres indépendants : la limite d'élasticité, le module d'élasticité et le coefficient d'écroûissage. Or ces paramètres ne sont pas toujours connus en fonction des matériaux. Dans une étude précédente, Bolshakov et Pharr⁸ ont observé que la présence d'un phénomène de pile-up dépend du rapport entre l'empreinte résiduelle et la profondeur maximale d'indentation (h_r/h_{max}), qui est inférieur à 0,7 pour un comportement *sink-in* ou quand le matériau présente une tendance à l'écroûissageⁱ. Dans d'autres études, Yetna N'jock *et al.*⁹ précisèrent ce paramètre à 0,83 et Giannakopoulos *et al.*¹⁰ à 0,87. Dans tous les cas, plus le ratio est éloigné de ces valeur, et plus l'un des modes est prépondérant.

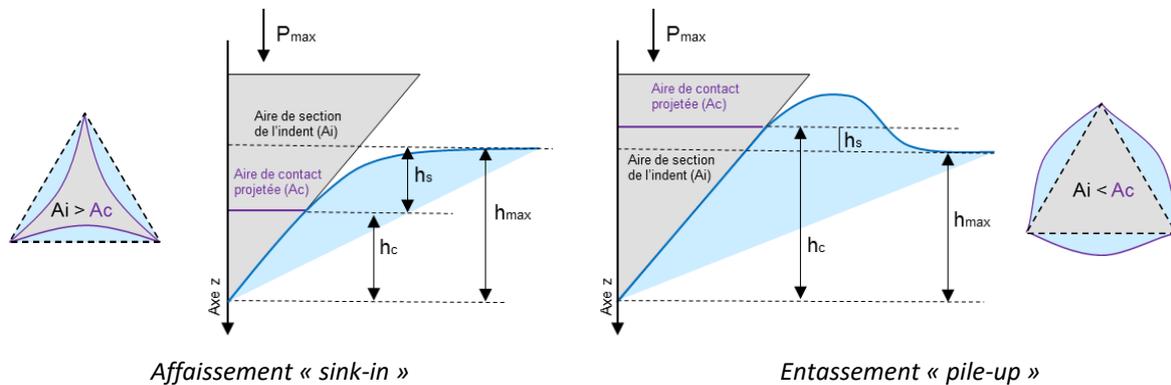


Figure III-2 : Représentation schématique en coupe de l'indenteur et de la surface sous charge P_{max} , considérant des effets de « sink-in » et de « pile up », avant et après l'indentation.

Pour des dépôts réalisés sur des substrats porteurs, d'autres paramètres entrent en jeu et les comportements diffèrent des matériaux massifs. Le plus simple est par conséquent l'observation de l'empreinte résiduelle par AFM ou MEB.

→ Approche d'Oliver et Pharr

Le modèle d'Oliver et Pharr³ prend en compte un comportement de type *sink-in* ; c'est donc l'une des premières données à vérifier, soit par observation visuelle de la marque d'indentation, soit par étude des données. Dans ce cas, l'affaissement de la surface est considéré comme purement élastique et linéaire. D'après les travaux de Sneddon il s'exprime tel que :

$$h_c = h - \varepsilon \cdot \frac{P}{S} \quad \forall z \quad \text{Eq. III-11}$$

Le paramètre (ε) est lié à la géométrie de l'indenteur et également au paramètre (m) et vaut 0,75 pour une pointe Berkovich. Cette formule est communément utilisée, mais ne peut pas s'appliquer lors d'un effet de *pile-up* car (h) serait supérieur à (h_c). Oliver et Pharr proposèrent également une relation à l'aire de contact permettant de prendre en compte l'imperfection géométrique de l'indenteur :

$$A_c = C_0 \cdot h_c^2 + C_1 \cdot h_c + C_2 \cdot h_c^{1/2} + \dots + C_n \cdot h_c^{1/n} \quad \text{Eq. III-12}$$

Les coefficients sont déterminés par un essai de calibration sur un matériau homogène de module d'élasticité connu.

ⁱ Durcissement du matériau sous l'effet de la déformation plastique, concerne principalement les métaux et les polymères semi-cristallins.

→ Approche de Loubet

Loubet *et al.* ⁶ proposèrent une approche expérimentale établissant une relation de proportionnalité entre la profondeur de contact et la profondeur de pénétration plastique du matériau. Cette approche correspond mieux à un comportement *pile-up*.

Le coefficient (γ), déterminé expérimentalement, vaut 1,2 pour un indenteur Berkovich. La correction de la géométrie de la pointe s'effectue en ajoutant la constante (h_0), correspondant à la hauteur du défaut de la pointe. Par cette approche, en fonction de la géométrie de l'indenteur, il est possible de calculer l'aire de contact projetée (A_c). Les auteurs établirent la relation suivante :

$$h_c = \gamma \cdot \left(h - \frac{P}{S} + h_0 \right) \quad \forall z \quad (\text{équation de Loubet}) \quad \text{Eq. III-13}$$

En pratique, l'indenteur s'use au fil des utilisations et la valeur devra donc être corrigée par des calibrations régulières telles que décrites dans l'équation suivante :

$$A_c = 24,56 \cdot h_c^2 + \text{correction} \quad \text{Eq. III-14}$$

▪ Détermination de la raideur de contact

La raideur de contact (S) peut être déterminée suivant deux méthodes : quasi-statique ou dynamique. Dans le premier cas, elle est calculée au premier point de décharge à charge maximale, dans le second cas elle peut être mesurée tout au long de l'essai.

→ Méthode quasi-statique

Comme vu précédemment, la courbe de décharge peut être modélisée suivant une loi de puissance (Eq. III-6). En dérivant cette équation suivant (h), nous obtenons la relation suivante :

$$S = \alpha \cdot m \cdot (h - h_r)^{m-1} \quad \text{Eq. III-15}$$

La raideur est déterminée au premier point de décharge (P_{\max} ; h_{\max}), le module élastique réduit (E_r) peut donc être calculé.

→ Méthode dynamique

Pour la suite, nous utiliserons la méthode dynamique CSM (*Continuous Stiffness Measurement*) consistant à faire osciller la pointe à une fréquence rapide et une amplitude faible lors de la mesure. Le couple force-déplacement (P, h) évolue donc en fonction du temps tel que :

$$P(t) = P_1 \cdot \exp(j \cdot \omega \cdot t) \quad \text{Eq. III-16}$$

$$h(t) = h_1 \cdot \exp(j \cdot (\omega \cdot t - \varphi_1)) \quad \text{Eq. III-17}$$

Les paramètres (P_1, h_1) correspondent à l'amplitude d'oscillation de fréquence (ω) pour le temps (t) et de déphasage (φ_1). La réponse de l'indenteur est décrite par l'équation suivante :

$$m \cdot \ddot{h}(t) + C \cdot \dot{h}(t) + K \cdot h(t) = P_1 \cdot \exp(j \cdot \omega \cdot t) \quad \text{Eq. III-18}$$

Les paramètres ($m ; C ; K$) correspondent respectivement à la masse, l'amortissement et la raideur du système. Ainsi en connaissant la fonction de déplacement ($h(t)$), nous obtenons l'équation suivante, appelée fonction de transfert du système dynamique :

$$\frac{P_1}{h_1} \cdot \exp(\varphi_1) = K - \omega^2 \cdot m + j \cdot C \cdot \omega \quad \text{Eq. III-19}$$

$$\tan(\varphi_1) = \frac{C \cdot \omega}{K - \omega^2 \cdot m} \quad \text{Eq. III-20}$$

Par analyse dynamique du système et en connaissant les caractéristiques de l'équipement (masse, raideur et amortissement), il est possible de mesurer en continu la raideur de contact (S) et l'amortissement de contact (C_s). Enfin, le module élastique réduit peut être calculé comme vu précédemment.

▪ **Complications expérimentales**

Comme vu ci-dessus, l'analyse des données brutes repose sur un certain nombre de difficultés théoriques et d'hypothèses auxquelles il faut également ajouter des contraintes expérimentales.

En pratique, l'essai est sensible à la dérive thermique et aux vibrations. Pour ces échelles de déplacement, la moindre dilatation ou contraction de la pointe et du matériau doivent être prises en compte. Nous travaillerons donc dans un bâti clos, stabilisé, avec des mesures principalement effectuées la nuit. La dérive thermique sera évaluée et corrigée en maintenant l'indenteur pendant un temps défini à 10 % ou 50 % de la décharge. Le temps de mesure sera par ailleurs limité.

Ensuite, la surface doit être idéalement plane et l'approche perpendiculaire pour ne pas induire d'erreur sur le calcul de la surface de contact. Dans notre cas, nous avons précédemment observé une rugosité RMS de surface très faible ($< \text{nm}$), ce paramètre n'est donc pas un problème.

L'un des points les plus importants consiste à déterminer précisément le point de contact de l'indenteur avec la surface au risque d'introduire une dérive systématique. La plupart des méthodes ne prennent pas en compte les forces d'interaction avec la surface. Pour les méthodes quasi-statiques, Oliver et Pharr ⁷ préconisent donc de déterminer le point de contact après l'essai en étudiant le couple charge-déplacement. L'utilisation de la technique dynamique CSM permet quant à elle de tracer l'évolution de la raideur au cours de l'essai. Le contact avec la surface crée une augmentation nette et marquée de la raideur mesurée, ce qui permet de déterminer plus finement le début du déplacement dans la surface.

ii. **Prise en compte du substrat**

Dans notre cas précis, les échantillons ne sont pas des matériaux massifs, mais des films de quelques micromètres déposés sur silicium. Il est donc indispensable de dissocier les propriétés du dépôt de celles du substrat, ce dernier créant une distorsion de la réponse mécanique, avec l'augmentation de la profondeur de pénétration.

▪ **Méthode des tangentes**

Le plus souvent, il n'est pas possible de travailler avec les premières données d'acquisition à cause des effets de surface (pollution, eau adsorbée, attraction statique, etc.). La première et la plus simple des méthodes consiste donc à tracer la tangente des courbes stabilisées afin d'extrapoler la valeur de la dureté ou du module à profondeur nulle.

▪ **Approximation à faible profondeur**

Bückle et al.¹¹ proposèrent une règle empirique applicable aux revêtements épais, déposés sur des substrats rigides. D'après leurs évaluations, il est possible d'estimer le module élastique du revêtement pour une profondeur de pénétration inférieure à 10 % de l'épaisseur totale. Cette règle, simple et empirique a pu être utilisée et validée dans différentes études ¹¹, jusqu'à 14% de profondeur. En considérant les effets de surface et la précision de la plupart des indenteurs, cette méthode ne devient valable que pour des épaisseurs suffisantes, ce qui est le cas dans notre étude. De la même manière,

la dureté pourrait être estimée dans la limite d'une profondeur de pénétration correspondant à 40 % de l'épaisseur du revêtement.

Il est à noter que cette estimation ne fonctionne pas dans le cas de revêtement de dureté importante (> 40 GPa), en particulier quand la dureté du revêtement est plus importante que celle du substrats (ex : dépôts céramiques sur substrat métalliques).

▪ **Modèle multicouche**

Pour un indenteur Berkovich, différents modèles simples ou complexes ont été proposés dans la littérature ¹¹. Parmi ceux-là, Bec *et al.* ¹² modélisent de manière simple l'empilement par des ressorts placés en série. Ce modèle a par la suite été étendu à un système à N couches par Mercier *et al.* ¹³

Le modèle bicouche ¹² considère un film mince homogène d'épaisseur (e) déposé sur un substrat considéré comme un espace semi-infini, tous deux sont modélisés comme deux ressorts placés en série. La raideur totale du système (K_{tot}) est modélisée comme la somme réciproque des raideurs du film (K_f) et du substrat (K_s), pondérées par des fonctions polynomiales. Les raideurs s'expriment en fonction des modules élastiques réduits respectifs du film (E'_f), du substrat (E'_s) et du module élastique réduit équivalent au système total (E'_{eq}). Le paramètre (a) correspond au rayon de contact entre l'indenteur et la surface pour un contact assimilé à celui d'un indenteur cylindrique rigide.

$$\frac{1}{K_{tot}} = \frac{1}{K_s \cdot f_{substrat}(a)} + \frac{1}{K_f \cdot f_{film}(a)} \tag{Eq. III-21}$$

$$\frac{1}{K_{tot}} = \frac{1}{2 \cdot a \cdot E'_{eq}} = \frac{1}{2 \cdot (a + 2 \cdot e/\pi) \cdot E'_s} + \frac{1}{(\pi \cdot a^2 + 2 \cdot a \cdot e) \cdot E'_f} \tag{Eq. III-22}$$

Ce modèle pose plusieurs hypothèses ¹² :

- (a) Le film se comporte comme un matériau massif pour des faibles déplacements dans la surface.
- (b) Lorsque le film et le substrat ont les mêmes propriétés élastiques, alors la raideur de contact totale est égale à celle du substrat massif.
- (c) Ce modèle est valable pour un film mince en déformation élastique.

En pratique, comme vu précédemment, le déplacement de la pointe dans la surface crée un affaissement ou un entassement de matière, modifiant ainsi l'épaisseur effective du film mince (e_{eff}) sous l'indenteur. Dans ce modèle, les auteurs proposent de l'évaluer comme suit, en fonction de la hauteur de contact (h_c) :

$$e_{eff} = e - \frac{h_c}{3} \tag{Eq. III-23}$$

Ce modèle étendu à (N) couches ¹³ est basé sur le modèle bicouche et reprend ces hypothèses. Le système considéré comprend (N+1) matériaux en considérant le substrat et les (N) couches déposées. Pour chaque couche, le rayon de contact (a_{j+1}) pour chaque nouveau film doit être exprimé en fonction de l'épaisseur de la couche (e_i) et du rayon de contact (a_j) précédents. La raideur totale du système s'exprime donc tel que :

$$\frac{1}{K_{tot}} = \frac{1}{2 \cdot a_0 \cdot E'_{eq}} = \frac{1}{2 \cdot (a_N + 2 \cdot e_N/\pi) \cdot E'_s} + \sum_{i=0}^N \frac{1}{(\pi \cdot a_i^2 + 2 \cdot a_i \cdot e_i) \cdot E'_i} \tag{Eq. III-24}$$

$$a_{j+1} = a_j + \frac{2 \cdot e_j}{\pi} \tag{Eq. III-25}$$

iii. Nanorayure : étude de l'adhésion sur le substrat

Dans le cas du composite CP2, nous le verrons par la suite, un important phénomène de flambageⁱ apparaît en nanorayure ; l'interface entre le revêtement et le substrat rompt et le film s'élève pour former une bulle.

En pratique, la force appliquée par l'indenteur laisse une empreinte permanente dans la surface, c'est-à-dire que la zone proche du phénomène est soumise à une déformation plastique irréversible. La contrainte provoque l'apparition de fissures d'orientation normale et parallèle à la surface. La rupture de l'interface entre le revêtement et le substrat dépend des propriétés mécaniques de ces derniers, du travail d'adhésion et du stress interne du revêtement¹⁴. Le décollement seul ne permet pas le relâchement des contraintes de compression provoquées par la nanorayure mais, lors du flambage, comme c'est le cas pour le CP2, l'éloignement au substrat provoque une tension qui permet justement de relâcher les contraintes. A l'équilibre, le système se stabilise entre le stress résiduel lequel est la force motrice de la délamination et la force de l'adhésion à l'interface.

Dans cette partie, nous visons à explorer et appliquer un modèle simple^{14,15} afin d'évaluer l'adhésion du CP2 sur le substrat et ainsi d'ajuster le procédé de fabrication pour la maximiser. Le modèle consiste à considérer la délamination de largeur (2b) et de hauteur (δ) comme une languette attachée au substrat sur un de ses bords (Figure III-3).

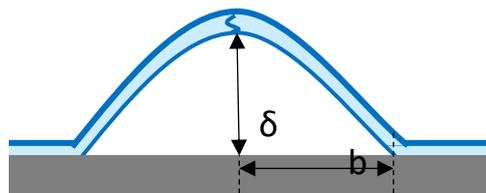


Figure III-3 : Géométrie en coupe de la délamination du revêtement déposé sur substrat silicium.

Soient (E_f) et (ν_f) le module élastique et le coefficient de Poisson du film d'épaisseur (e_f) en contrainte initiale (σ_r), alors le stress critique de délamination (σ_c) s'exprime en fonction du rayon de la délamination (b) ou du déplacement maximal hors du plan (δ) tel que :

$$\sigma_c = \frac{\pi^2}{12} \cdot \frac{E_f}{1 - \nu_f^2} \cdot \left(\frac{e_f}{b}\right)^2 \quad \text{ou} \quad \sigma_c = \sigma_r \cdot \frac{4 \cdot e_f^2}{3 \cdot \delta^2 + 4 \cdot e_f^2} \quad \text{Eq. III-26}$$

Le stress (σ_0) provoqué par l'indentation dépend du volume de matière déplacé (V_0). Pour ces calculs, nous ferons l'hypothèse d'une conservation du volume, par absence de densification.

$$\sigma_0 = \frac{1}{2 \cdot \pi} \cdot \frac{E_f}{1 - \nu_f} \cdot \frac{V_0}{b^2 \cdot e_f} \quad \text{Eq. III-27}$$

Au point de contact entre la languette de revêtement et le substrat, nous pouvons appliquer le critère de Griffith pour un système en équilibre, c'est-à-dire que l'énergie de l'interface (G_c) est égale à l'énergie élastique soulagée (G). La délamination se propage pour $G > G_c$. Dans le cas d'un revêtement, avec contrainte initiale, suite à une indentation, et un phénomène de flambage ($\alpha=0,383$) alors :

ⁱ Le flambage est un phénomène d'instabilité d'un matériau élastique cherchant à éviter un effort normal de compression en se fléchissant et en se déformant dans une direction perpendiculaire de manière non sollicitée mais diminuant la raideur de la structure.

$$G = e_f \cdot \frac{1 - \nu_f}{E_f} \cdot \left[(1 - \alpha) \cdot \sigma_r^2 + \sigma_0^2 \cdot \left(\frac{1 + \nu}{2} - (1 - \alpha) \cdot \left(1 - \frac{\sigma_c}{\sigma_0} \right)^2 \right) \right] \quad \text{Eq. III-28}$$

Il est important de considérer le fait que ce modèle ne prend pas en compte l'élasticité du substrat, que nous négligeons dans notre cas, et comporte également des limites dans le cas d'une très large délamination ¹⁵.

III.3 STABILITE ENVIRONNEMENTALE DES DEPOTS COMPOSITES

Lors de l'optimisation des formulations des matériaux hybrides, l'étude de la stabilité s'est principalement portée sur le produit liquide, avant condensation en dépôt. Dans cette partie, au contraire, l'étude porte sur la stabilité en stockage du matériau sous sa mise en forme finale.

▪ Rappel : caractérisation structurale des composites

La morphologie des deux gammes de composites a été détaillée dans le chapitre II. La composition globale des deux formulations est similaire, toutefois la morphologie finale dépend du type de catalyse utilisée. En conditions basiques pour le CP2, la synthèse sol-gel permet la production de nanoparticules denses, et l'ajout de l'agent de couplage MEMO permet de couvrir et d'isoler les domaines de silice. Au contraire, la structure ouverte et faiblement condensée du CP1 en catalyse acide contient un certain nombre de silanols (Si-OH) résiduels. La condensation de la matrice organique acrylate requiert l'activation du photo-initiateur sous lumière UV. Malgré tout, en stockage dans le noir, une légère évolution de la viscosité de la formulation est observable au cours du temps. Ce phénomène, principalement attribué à la poursuite de condensation des domaines de silice due aux silanols résiduels, est par conséquent bien plus faible pour le CP2 (Chap II.4.3 - Figure II-31).

III.3.1 Stabilité du revêtement en stockage en conditions ambiantes

Après l'étape de condensation UV, il existe deux possibilités : soit la condensation est complète et les domaines organiques et inorganiques sont figés, soit la condensation d'une phase ou l'autre se poursuit dans le temps, soit la structure se réorganise.

i. Méthode de Stoney

Afin de détecter une possible évolution, la valeur du stress résiduel (σ_f) des revêtements fut monitorée au cours du temps en utilisant la méthode de Stoney ¹⁶.

▪ Mécanisme

Cette méthode est basée sur l'étude de la courbure provoquée sur le substrat par un revêtement présentant des contraintes en tension ou en compression. La mesure est effectuée en plaçant le substrat sur un support 4 pointes et effectuant un profil topographique à l'aide d'un profilomètre mécanique sur une longueur fixe (L). Ainsi, les composites furent déposés de manière homogène à une épaisseur maîtrisée (e_f ; 4 μm) sur des wafers de silicium d'épaisseur (e_s ; 725 μm), de module d'Young (E_s ; 165 GPa) et de coefficient de Poisson (ν_s ; 0,22) connus. Le coefficient de poisson des revêtements fut approximé (ν_f ; 0,3) et le module d'Young des deux composites évoluant faiblement au cours du temps fut évalué par nanoindentation, dont l'étude spécifique sera décrite par la suite. La variation de la courbure (R) est calculée à partir de la variation de la flèche (z) en considérant les valeurs du substrat initial et du système après le dépôt du revêtement.

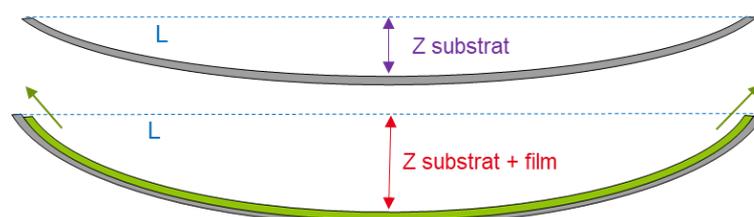


Figure III-4 : Représentation schématique de la variation de la courbure d'un substrat provenant de l'influence d'un revêtement de surface en tension.

Comme la flèche est plus petite de plusieurs ordres de grandeur en comparaison de la longueur de mesure alors la courbure est approximée telle que : $R_i = L^2 / (8 \cdot z_i)$. Pour un wafer de silicium circulaire, les contraintes sont anisotropiques ¹⁷ et la formule initiale de Stoney doit être ajustée par un coefficient de correction (K ; 1,011). Le stress résiduel s'exprime donc comme suit :

$$\sigma_f = \frac{E_s}{6 \cdot (1 - \nu_s)} \cdot \frac{e_s^2}{e_f} \cdot \left(\frac{1}{R_{final}} - \frac{1}{R_{substrat}} \right) \cdot K \cong \frac{4 \cdot E_s}{3 \cdot L^2 \cdot (1 - \nu_s)} \cdot \frac{e_s^2}{e_f} \cdot (z_{final} - z_{substrat}) \cdot K \quad \text{Eq. III-29}$$

▪ **Résultats et discussion**

Dans un premier temps, afin de décorrélérer l'influence de l'environnement d'une possible restructuration interne, les échantillons furent conservés sous atmosphère inerte à température ambiante. Juste après le procédé de dépôt et la condensation UV, les deux revêtements composites présentent une contrainte résiduelle en tension ; respectivement $3,4 \pm 0,8$ MPa et $16,5 \pm 0,5$ MPa pour le CP1 et le CP2 (Figure III-5). Ces valeurs correspondent à la somme du stress intrinsèque initial et thermique en température ambiante. Une légère augmentation, de l'ordre de $1 \pm 0,5$ MPa, fut observable après six mois de stockage en conditions inertes. Ce résultat est principalement attribué à la rapide remise à l'air ambiant lors des mesures régulières. Par conséquent, les deux échantillons sont considérés comme stables au cours du temps ; le stress intrinsèque initial n'évolue pas.

Parallèlement, un lot d'échantillon fabriqué dans les mêmes conditions fut conservé dans l'atmosphère ambiante constante d'une salle blanche ⁱ et également monitorés au cours du temps. Dans ces conditions précises, le stress résiduel des deux composites augmente en tension au cours du temps avant de se stabiliser après environ 40 à 50 jours de stockage (Figure III-5). Cependant, l'augmentation de la contrainte du CP2, se stabilisant à $23,5 \pm 0,5$ MPa, est huit fois plus faible que l'augmentation totale du stress du CP1 qui se stabilise à $44,8 \pm 0,5$ MPa. Les références stockées sous atmosphères inertes n'évoluant pas, ce résultat est donc principalement attribué au stress extrinsèque apporté par l'humidité ambiante.

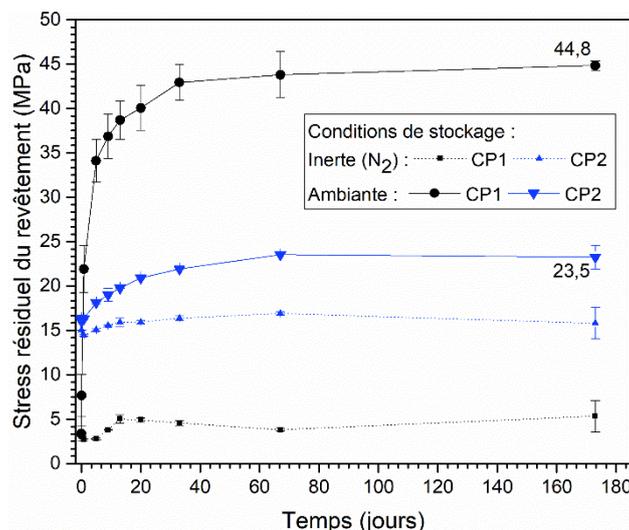


Figure III-5 : Evolution du stress résiduel en tension des revêtements composites CP1 et CP2 au cours du temps de stockage en conditions ambiantes et sous atmosphère neutre.

La présence des silanols résiduels augmente la composante hydrophile du composite et rend le matériau susceptible d'absorber d'humidité ambiante par chemisorption ou physisorption. Dans ce

ⁱ Température contrôlée $21 \pm 0,5$ °C et humidité relative 50 ± 10 % HR.

cas, le phénomène est le plus souvent réversible, l'humidité provoque une augmentation rapide du stress en compression, mais peut être usuellement éliminée par recuit thermique ou dégazage¹⁸.

Au contraire, une augmentation régulière, de type logarithmique, du stress en tension est le plus souvent attribuée à des réactions chimiques irréversibles comme l'hydrolyse de la structure de silice¹⁹. Au vu de l'évolution du stress résiduel, et sachant qu'aucune évolution n'a été observée après avoir stocké les échantillons sous vide pendant 72 heures, ce phénomène apparaît comme la contribution principale aux variations observées sur nos revêtements.

Dans tous les cas, l'impact de l'humidité ambiante associée à un stress résiduel en tension rend ces composites vulnérables à l'apparition de défaillances critiques comme des fissurations et des décollements. Ces phénomènes sont largement étudiés dans le cas des verres organosiliciés (OGS) utilisés en tant que matériaux diélectriques en microélectronique^{19,20} et sont également observables dans des composites comportant des renforts de silice²¹. Dans notre cas, une telle défaillance n'est pas acceptable pour l'application sur substrat OLED, car elle risquerait de mettre en péril toute la structure d'encapsulation du dispositif.

	OGS ²²	Composite 1	Composite 2
Stress en tension (σ_f , MPa)	60	43,8 ± 2,6	23,5 ± 0,4
Module d'Young (E_f , GPa)	8,9 – 11,8	12,7 ± 0,4	8,9 ± 0,4
Contrainte en tension (σ_f/E , %)	0,67 – 0,51	0,34 ± 0,08	0,26 ± 0,07

Tableau III-3 : Contrainte en tension des composites CP1 et CP2 après 80 jours de stockages en conditions ambiantes comparées aux valeurs d'un OGS type décrit dans la littérature.

La contrainte en tension peut être calculée en fonction du stress en tension ainsi que du module d'Young (Tableau III-3). D'après nos données, la contrainte interne au CP2 est inférieure à celle du CP1 et également significativement réduite en comparaison de l'OSG décrit dans la littérature. Ce résultat est attribué à la différence de morphologie des matériaux.

Les nanoparticules présentes dans le CP2 sont denses et uniformément couvertes par l'agent de couplage, ce qui conduit à une interaction élevée entre les domaines de silice et la matrice organique. La densité du matériau ainsi que le faible taux de silanols résiduels ne favorisent pas la reprise en humidité. Au contraire, les structures ouvertes du CP1 et de l'OSG interagissent fortement avec l'environnement ambiant et l'adsorption d'eau est favorisée. Toutefois, contrairement à l'OSG, le CP1 contient également une matrice organique reliant les domaines de silice, ce qui permet de réduire les contraintes internes et la propagation de fissures dans la structure²³.

▪ Bilan

D'après ces observations, les deux composites retenus pour l'application ne sont pas tout à fait stables en atmosphère ambiante ; les contraintes internes augmentent faiblement en tension et se stabilisent en fonction de l'environnement de stockage. Toutefois, en condition ambiante et pour ce système précis, la contrainte interne est inférieure à 0,5 %. Les deux composites apparaissent donc adaptés pour la protection de la couche ALD de surface.

La forte évolution du CP1 face à l'humidité doit cependant être considérée avant d'envisager le stockage en environnement climatique. Par ailleurs, ces observations ont été effectuées sur un substrat de silicium et ne seront pas transposables pour une épaisseur de revêtement plus élevée et pour un substrat de nature différente.

En pratique, bien que nous n’ayons pas plus de recul sur cette observation, le CP1 déposé sur substrat polymère PET et stocké en condition ambiante présente une forte fissuration et délamination du substrat après quelques mois pour une épaisseur de 4 μm et après seulement un mois pour une épaisseur de 10 μm . Dans les mêmes conditions, les échantillons CP2 sont restés inchangés.

ii. Etude par nanoindentation et nanorayure

Le suivi par nanoindentation montre une évolution au cours du temps des propriétés mécaniques avec l’augmentation logarithmique de la dureté et du module élastique (Figure III-6). La stabilisation semble plus rapide et apparaît après environ 30 jours contre 60 jours observés précédemment ; cette accélération est probablement due aux différences de stockage, ici en condition ambiante du laboratoire, et non dans l’environnement contrôlé et plus sec de la salle blanche.

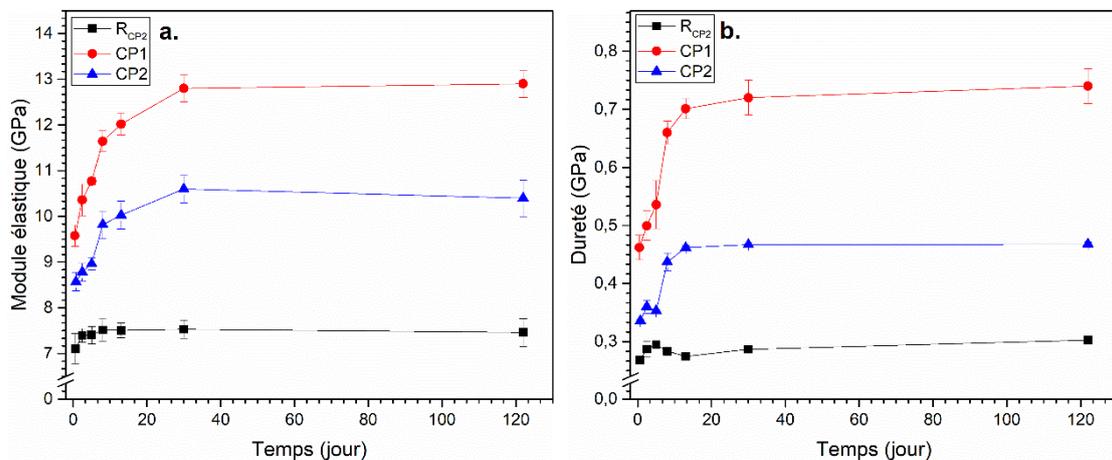


Figure III-6 : Evolution (a) du module élastique et (b) de la dureté mesurés par nanoindentation en fonction du temps et du matériau étudié.

La référence purement organique R_{CP2} est considérée comme stable et les variations sont comprises dans la marge d’erreur expérimentale. L’augmentation des paramètres pour les deux composites est donc attribuée à l’évolution des domaines de silice et à l’impact de l’humidité ambiante. Il est cependant à noter que cette mesure donne une indication des paramètres de la proche surface, et peut ne pas être représentative de l’ensemble de la couche, contrairement à l’étude des contraintes internes par la méthode Stoney.

	SiO ₂	CP1	CP2	R _{CP2}
Module d’Young (GPa)	78 ± 5	12,9 ± 0,3	10,4 ± 0,3	7,4 ± 0,2
Dureté (GPa)	8,9 ± 0,6	0,74 ± 0,03	0,46 ± 0,03	0,3 ± 0,03

Tableau III-4 : Dureté et module d’Young des matériaux étudiés, après stabilisation des propriétés mécaniques en stockage en conditions ambiantes.

L’augmentation de la dureté et du module élastique est attribuée à l’hydrolyse des domaines inorganiques¹⁹. Théoriquement, dans le cas du CP2, la silice sous forme de nanoparticules densément condensées devrait être moins sensible à ces réactions. Or, une couche de silice en surface du dépôt a été observée en TEM et en TOF-SIMS. Nous supposons donc que les réactions d’hydrolyses se concentrent principalement dans cette zone de proche surface. Ce résultat signifie que le revêtement comporte un gradient de module élastique et de dureté dû aux changements de composition et de morphologie dans l’épaisseur. Sachant que la surface évolue au cours du temps, il est probable que la différence entre cette couche et la profondeur tende à légèrement s’accroître.

Les essais de nanorayure (Figure III-7), sont effectués au cours du temps sur une zone limitée d'un échantillon stocké en conditions ambiantes, afin de limiter les biais de reproductibilité expérimentaux.

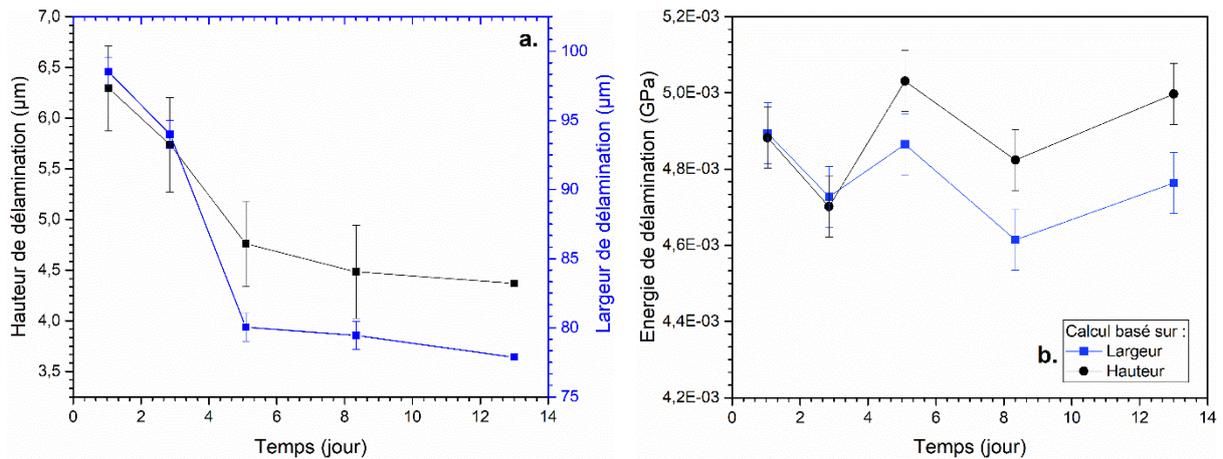


Figure III-7 : a) Géométrie du flambage du CP2 et b) Energie de l'interface en fonction du temps de stockage des échantillons en conditions ambiantes.

Le stress résiduel augmentant en tension diminue la quantité d'énergie à fournir pour compenser la compression créée par le passage de l'indenteur, et donc diminue le phénomène de flambage du matériau au cours du temps. Malgré tout, la qualité de l'interface ne semble pas évoluer. Quels que soient les paramètres du matériau considéré, l'évolution du CP2 va donc positivement dans le sens de la diminution des dégradations provoquées par un endommagement mécanique.

▪ Bilan :

La maturation du dépôt en conditions ambiantes, avec augmentation des contraintes internes en tension précédemment observée, s'accompagne également d'une augmentation de la dureté et du module élastique mesurés par nanoindentation.

Ce phénomène présente des conséquences sur l'adhésion du CP2 en surface allant dans le sens de la diminution du décollement lors d'une dégradation. Bien qu'il soit difficile de conclure sur l'intensité des conséquences macroscopiques, il est probable qu'un échantillon stabilisé présente une plus haute résistance au vieillissement climatique et au procédé de découpe.

III.3.2 Stabilité du revêtement en conditions climatiques

Après une première étude en conditions ambiantes, nous allons caractériser les revêtements en environnement climatique. Ces tests seront réalisés plus tard de manière approfondie afin de caractériser la qualité de l'architecture d'encapsulation, mais pour l'instant, nous devons évaluer la résistance environnementale du revêtement lui-même.

i. Conditions de test

Les caractéristiques du substrat et en particulier l'adhésion et la topographie sont des paramètres influençant particulièrement la propagation de dégradations telles que les fissures ou les délaminations ; ces tests seront donc réalisés sur des supports de test OLED. Pour rappel, le test de choc thermique en eau bouillante fut parfaitement validé sur ces formulations déposées sur substrat lame de verre, toutefois, ce test n'est pas représentatif du comportement final.

L'évolution du CP1 en conditions ambiantes est notable et a été observée en monitorant l'évolution des contraintes internes, celle du CP2 est plus limitée, mais non négligeable pour autant. La stabilisation observée correspond à l'équilibre du matériau pour l'environnement ambiant de la salle blanche. En environnement climatique, les phénomènes sont accélérés et l'équilibre, s'il existe, est également modifié. Nous savons qu'une évolution est à prévoir ; cette étude vise à estimer si les modifications sont impactantes pour l'application OLEDs.

Les revêtements furent déposés sur des substrats de test Tema_B (Chap. I-1.5.1) comportant l'empilement OLED simplement recouvert de la dernière couche alumine par ALD. Les échantillons ont ensuite été soumis, après stockage en température ambiante de trois semaines, à une atmosphère chaude et humide (60 °C, 90%HR) suivant la procédure de test usuelle de l'entreprise Microoled définie dans le cahier des charges. Les échantillons sont observés à l'ambiante au bout de 24 h, 48 h, 72 h, 150 h, 250 h et 500 h, et après une descente en température de 30 min sans choc thermique brutal.

i. Résultats et discussion

Le composite CP1, tel que défini dans le chapitre II comporte 60 % de taux d'inorganique en matière sèche, et présente une forte défaillance en environnement humide au bout de 24 h de test. Lors de la redescente douce en conditions ambiantes, les revêtements se fissurent et s'écaillent en tension et détruisent la puce OLED (Figure III-8).



Figure III-8 : Observation sous (a) banc UV d'une OLED de test TEMA_B monochrome bleue après rupture du revêtement CP1 au bout de 24 h de stockage à 60 °C et 90%HR et (b) sous microscope optique et lumière blanche d'une OLED de test TEMA_A monochrome blanche après décollement du revêtement CP2 au bout de 300 h de stockage à 60 °C et 90%HR.

Le motif de rupture observable sous lumière UV est caractéristique d'un revêtement en tension atteignant le point critique. Sur toutes les puces observées, la rupture prend son origine au centre de la puce, au point de tension maximal. La lumière UV permet d'observer que les matériaux émetteurs de l'OLED, photoluminescents, sont localisés après défaillance sur les morceaux de revêtement ; la rupture prend donc place au sein de la structure OLED à cause de la faible adhésion des matériaux émetteurs organiques sur le substrat. Par la suite, deux actions correctives ont été mises en place : premièrement diminuer le taux d'inorganique total dans la matière sèche, visant à réduire les contraintes internes du composite, et ensuite, étudier les résultats sur l'empilement total comportant la structure barrière SHB (Chap. I-1.5.1) (Figure III-9).

Quelle que soit la nature de l'empilement sous-jacent, pour un même taux d'inorganique dans le composite, le pourcentage de défaillance observé est similaire. Ce paramètre influence donc peu le système. En revanche, comme espéré, le taux d'inorganique impacte directement le nombre de puces défaillantes et ce nombre est réduit à zéro pour un stockage de 24 h en dessous de 30 % d'inorganique. Ce résultat est principalement attribué à la modulation des contraintes par la matrice organique et à la diminution du volume total de silice. La formulation peut donc être réévaluée afin d'augmenter la résistance climatique du matériau, mais ceci s'effectue au détriment des propriétés apportées par les domaines de silice, dont principalement la résistance mécanique.

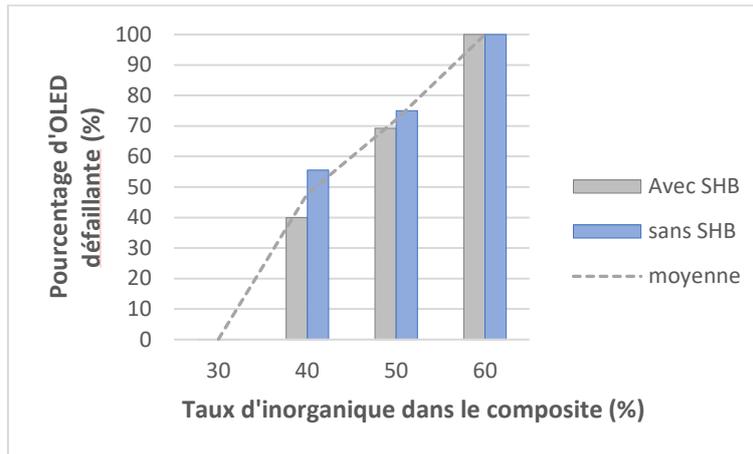


Figure III-9 : Pourcentage de puce OLED défailtantes recouvertes du revêtement CP1 et testées en condition climatiques (60 °C, 90%HR) en fonction du taux d'inorganique dans le composite et de la nature de l'empilement total. Moyenne effectuée sur 20 puces OLED.

Au contraire de la gamme N°1, la formulation CP2 présente une bonne résistance en conditions climatiques sur substrat OLED. Au cours de la mise au point du procédé de dépôt, de nombreuses configurations ont été étudiées en fonction du recuit, de l'épaisseur et de l'empilement OLED. Aucune défaillance n'est généralement observée jusqu'à 250 heures de stockage en conditions climatiques. Cependant, au-delà de ce temps de test, des faiblesses ont pu être observées sur 10 à 15 % des puces sur une reproductibilité de 50 à 90 échantillons par condition. Les défaillances concernent principalement des ruptures en tension et rarement des décollements du revêtement (Figure III-8). Dans le premier cas, l'OLED est détruite en partie tout comme pour le CP1. Dans le second cas, le décollement s'effectue à l'interface entre la dernière couche d'alumine et le composite et prend son origine au soulèvement d'un bord de motif.

Malheureusement, aucun paramètre précis du matériau (lot de produit, état de surface, procédé, vieillissement, etc.) n'a pu être mis en lumière par la suite pour expliquer l'origine de ces défaillances et ainsi appliquer des actions correctives. Le phénomène semble cependant être sensible à la cinétique de retour en condition ambiante après le test et aux mouvements d'air dans l'étuve climatique, donc à la relaxation thermique et hydrique du CP2.

ii. Bilan

La sensibilité en environnement chaud et humide du CP1 est problématique pour l'application visée et provoque une défaillance importante des circuits OLED. L'action corrective envisageable consiste à augmenter le taux de résine dans le composite, cependant cette modification diminue par ailleurs les propriétés de résistance chimique et mécanique.

Au contraire, le CP2 présente une bonne résistance au test et son évolution en environnement climatique n'est pas destructive pour le substrat OLED, bien que quelques défaillances soient observables dans le cas d'un choc thermique humide.

III.3.3 Conclusion

La stabilité en stockage des revêtements a pu être évaluée par la méthode de Stoney, non destructrice et simple à mettre en œuvre. Il s'est avéré que les deux composites CP1 et CP2 sont sensibles à leur environnement et présentent une évolution lente, mais irréversible au cours du temps due à l'humidité ambiante. Le matériau se stabilise en tension, en équilibre avec son environnement ambiant, au bout de plusieurs semaines de stockage. Aucun recuit thermique ni stockage sous vide ne peut influencer l'état de contrainte obtenu. Étant donné sa morphologie, le CP2 est moins sensible à ces évolutions.

En environnement humide, l'impact sur le matériau est amplifié et accéléré. Lors du retour en condition ambiante, la cinétique de relaxation du choc thermique et humide peut provoquer des défaillances. Au-delà de 30 % de taux d'inorganique dans le CP1, un nombre important de ruptures en tension est observable sur les échantillons OLEDs. Le CP2 est cependant moins sensible à ce phénomène. D'une part, les domaines de silice sont plus condensés et le taux de silanols est considérablement réduit par la présence des agents de couplage. De l'autre, la matrice organique isole efficacement les nanoparticules et réduit la propagation des fissures. À l'opposé, la présence des domaines de silice confine également la dilatation de la phase organique.

La modification de la formulation CP1 permet de stabiliser le composite, cependant elle va de pair avec la diminution des propriétés de résistance mécanique et ne résout pas intrinsèquement le problème de l'évolution face à l'humidité des domaines de silice. Les résultats de stabilité en stockage en conditions ambiantes et en conditions climatiques ont conduit à se focaliser sur la formulation CP2.

III.4 UTILISATION DES COMPOSITES POUR LA PROTECTION MECANIQUE DES SUBSTRATS

Cette partie vise à étudier plus en profondeur les propriétés des matériaux sélectionnés (Tableau III-1) en appliquant la méthode de caractérisation par nanoindentation. L'objectif est d'accéder à la dureté de nanoindentation, au module d'Young, ainsi qu'aux comportements en fluage et en relaxation des revêtements.

La sensibilité de cette méthode de caractérisation a également été utilisée afin d'affiner le procédé de fabrication des substrats, en relais quand les caractérisations macroscopiques en abrasion de surface ne permettent pas d'étudier les nuances considérées.

III.4.1 Comportement des revêtements face à la déformation

Cette partie vise à observer de manière générale le comportement de nos revêtements composites lors de l'expérimentation, afin de choisir et d'évaluer les modèles associés permettant d'obtenir par la suite les informations sur les propriétés intrinsèques.

i. Test de nanoindentation

La première étape en vue d'exprimer l'aire de contact de l'indenteur, puis par la suite de déterminer la dureté et le module élastique, est d'observer la réponse de nos composites à la déformation (Figure III-10). Pour cela, les matériaux ont été déposés sur substrat de silicium, sans couches intermédiaires, puis indentés à différentes profondeurs. La pression n'a pas été maintenue, ni au point de charge maximal ni en décharge lors du contrôle de la dérive thermique, afin de ne pas créer de relaxation sous contrainte.

Le comportement après déformation du composite CP1 est caractéristique d'un phénomène d'affaissement (*sink-in*). La crevasse liée à l'indentation est visible et profonde ; des échelons de matière sont également discernables, caractéristiques de phénomènes dits de *pop-in*, correspondant pour ce type de matériaux à l'accumulation régulière des contraintes puis à leur rupture. La forme triangulaire de l'affaissement est particulièrement marquée, et peut même être qualifiée d'« *extensive sink-in* »²⁴. Ce type de comportement touche aux limites du modèles d'Oliver et Pharr et peut conduire à la surestimation de la profondeur de contact et, par extension, à la sous-estimation de la dureté et du module élastique.

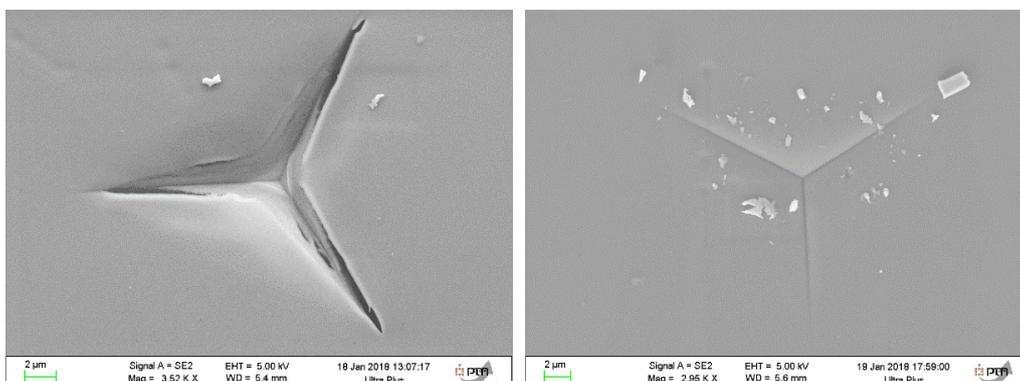


Figure III-10 : Photographie MEB des revêtements CP1 (à gauche) et CP2 (à droite), d'épaisseur de 4,5 µm déposés sur substrat silicium natif, après indentation Berkovich de profondeur 3 µm.

Au contraire, la marque d'indentation du composite CP2 est bien moins marquée et presque invisible, même en changeant l'orientation du MEB, ce qui est caractéristique d'une importante remise en place de la surface après l'indentation, similaire à une mémoire de forme. Au microscope optique, aucune bulle de délamination ni accumulation de matière n'est observable, ce qui confirmerait un comportement intermédiaire, mais tendant vers le *sink-in*. Ce comportement, bien qu'aussi en limite, est valide dans le modèle d'Oliver et Pharr. A l'inverse du CP1, le risque d'incertitude sur la dureté et le module proviendrait éventuellement dans ce cas d'une sous-estimation de la profondeur de contact.

L'observation visuelle peut être complétée par l'étude du rapport (h_r/h_{max}) mesuré à partir des courbes d'indentation (Figure III-11). Le rapport est inférieur à 0,8 pour toutes les profondeurs d'indentation effectuées, ce qui tend à confirmer le comportement *sink-in*⁸⁻¹⁰ de nos matériaux. Mais, le ratio pour le composite CP2, pour des indentations peu profondes, est proche des valeurs limites définies dans la littérature, caractérisant également un comportement intermédiaire.

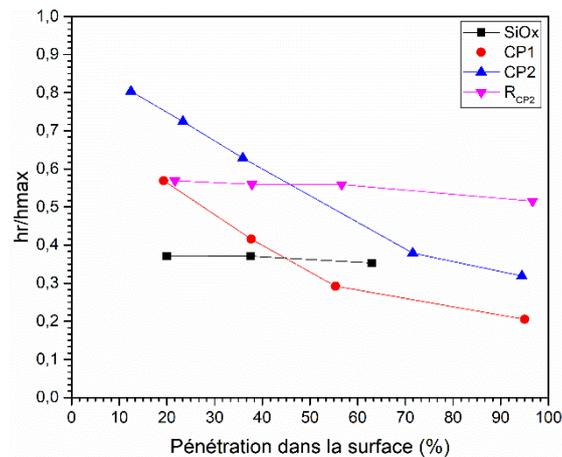


Figure III-11 : Etude du ratio (h_r/h_{max}) des matériaux étudiés en fonction de la profondeur d'indentation dans l'épaisseur du revêtement.

Plus la profondeur d'indentation augmente et moins la déformation du matériau est réversible, ce qui est caractéristique des revêtements déposés sur un substrat plus dur ; coincée entre le substrat et l'indenteur, la matière n'absorbe plus la déformation et des modifications plastiques sont provoquées. On remarque que l'évolution du CP2 diffère des autres matériaux. Ce résultat peut être attribué à la morphologie en bicouche précédemment observée (TEM, TOF-SIMS), correspondant à la présence d'une couche plus riche en silice sur 30 % de l'épaisseur, donc supposément plus dure, en surface d'une couche d'interface plus organique et souple. Nous essayerons par la suite de proposer une évolution du module élastique et de la dureté en fonction de la composition en profondeur pour ce matériau. Ce résultat peut également être dû à l'apparition de dégradations non réversibles telles que des fissures.

L'image MEB (Figure III-10) a été effectuée après une indentation aux deux tiers de la surface. D'après l'étude de la courbe d'indentation, le rapport (h_r/h_{max}) correspondant est de 0,33 ; cette mesure correspond aux premiers instants après l'indentation. Bien que nous ne disposions pas d'image AFM pour le confirmer, l'empreinte observée au MEB semble beaucoup moins profonde ; nous supposons que la déformation s'est relaxée au cours du temps et que la marque s'est fortement réduite, témoin de la résilience de ce matériau. L'évolution au cours du temps a également été observée en micro-rayure avec une modification notable au cours des 12 premières heures suivant la déformation.

- **Bilan**

Suite aux observations des empreintes d'indentation, nous appliquerons le modèle d'Oliver et Pharr³ pour caractériser la dureté et le module élastique de nos matériaux, en considérant toutefois que le comportement du CP1 et du CP2 sont en limite de ce modèle, ce qui pourrait conduire à une mésestimation des caractéristiques intrinsèques.

Les deux composites ont un comportement différent : le CP1 marque fortement la déformation de manière irréversible alors que le CP2 semble beaucoup plus résilient. Les propriétés de ce dernier apparaissent plus intéressantes pour notre application sur OLED car, dans le cas d'une déformation similaire, la surface n'est ni déchirée ni durablement modifiée. Les couches sous-jacentes sont donc toujours protégées et la faible variation d'épaisseur provoque moins de distorsions optiques.

ii. Test de nanorayure

Les revêtements composites ont également été étudiés en nanorayure ; sur une distance de 500 μm , l'indenteur Berkovich est appliqué sur la surface, en plaçant une des faces dans le sens du mouvement, avec une force croissante allant de 0 à 150 mN. Les nanorayures plus courtes sont effectuées en respectant la même force par unité de distance. Le profil de l'empreinte est mesuré avant et après la rayure et le revêtement est observé au microscope électronique et optique (Figure III-12, Figure III-13).

Le profil en nanorayure des deux composites est radicalement différent : le composite CP1 marque fortement la rayure et s'écaille rapidement alors que le CP2 se fissure tardivement et présente une forte tendance à la délamination. Ces comportements restent globalement similaires pour une même formulation, mais présentent des nuances en fonction du substrat (nature chimique, traitement de surface, etc.) et du traitement du revêtement (recuit thermique, vieillissement, etc.).

Les essais sont effectués avec l'indenteur Berkovich en appliquant une force croissante de 0,3 $\text{mN}\cdot\mu\text{m}^{-1}$. Le profil est mesuré pendant et après la rayure (Figure III-14). Un profil latéral est effectué à une distance choisie afin d'évaluer la largeur de la délamination juste après l'essai.

- **Composite CP1**

Ce matériau présente un comportement proche des dépôts céramiques hautement inorganiques avec une forte déformation permanente, intervenant par densification et par percolation, suivie d'une déformation par rupture, avec amorce puis propagation de fissures.

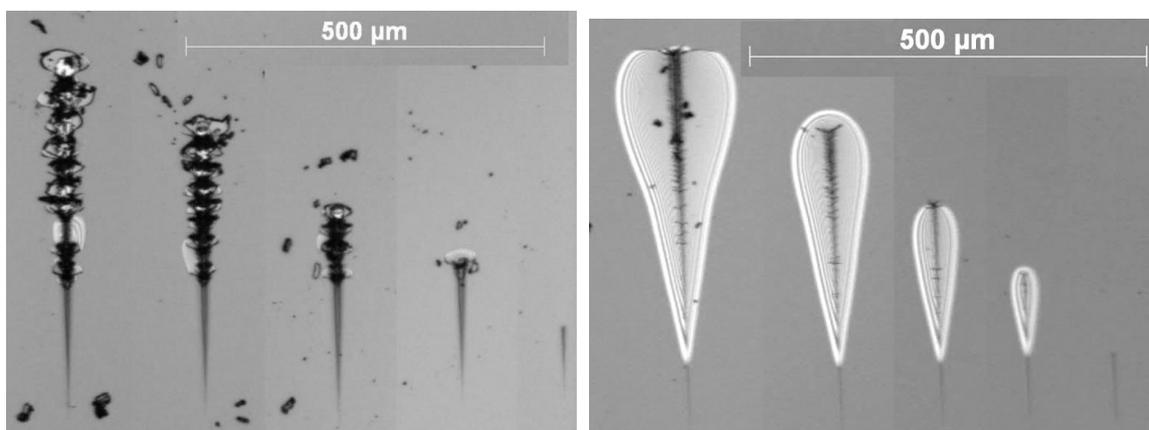


Figure III-12 : Photographie au microscope optique des revêtements CP1 (a) et CP2 (b), d'épaisseur de 4,5 μm déposés sur substrat silicium natif, après nanorayure de longueur variable, par indentation Berkovich.

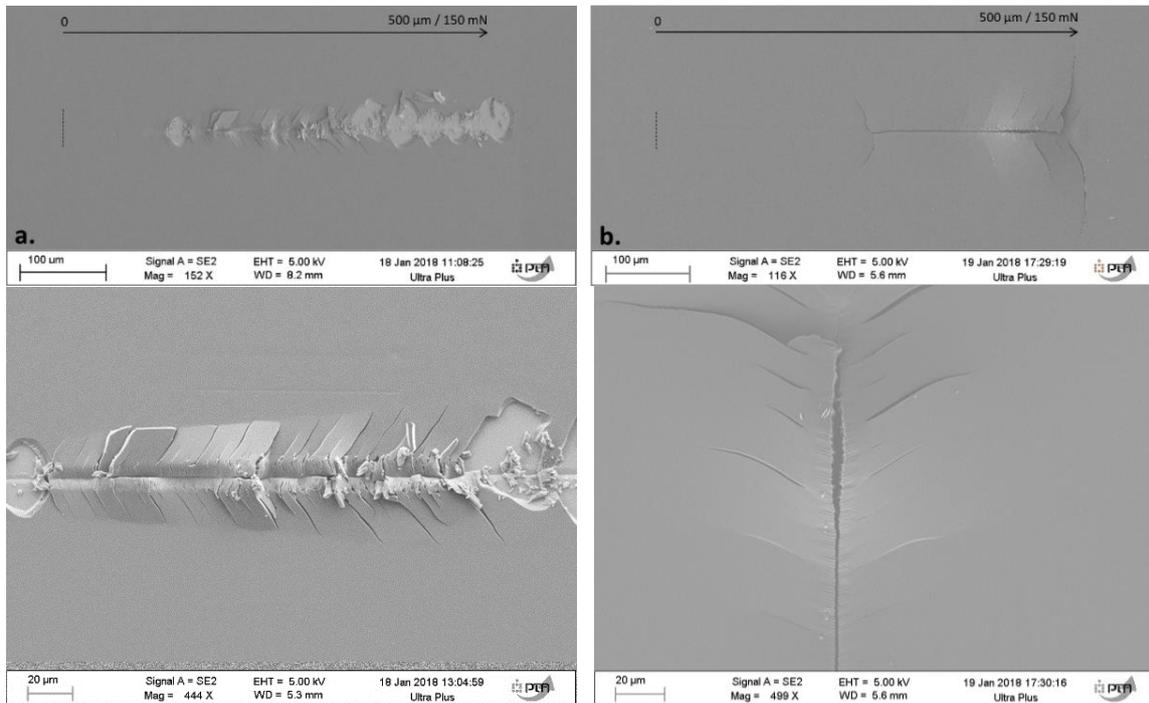


Figure III-13 : Photographie MEB des revêtements CP1 (a) et CP2 (b), d'épaisseur de 4,5 μm déposés sur substrat silicium natif, après nanorayure de 500 μm de long, par indentation Berkovich.

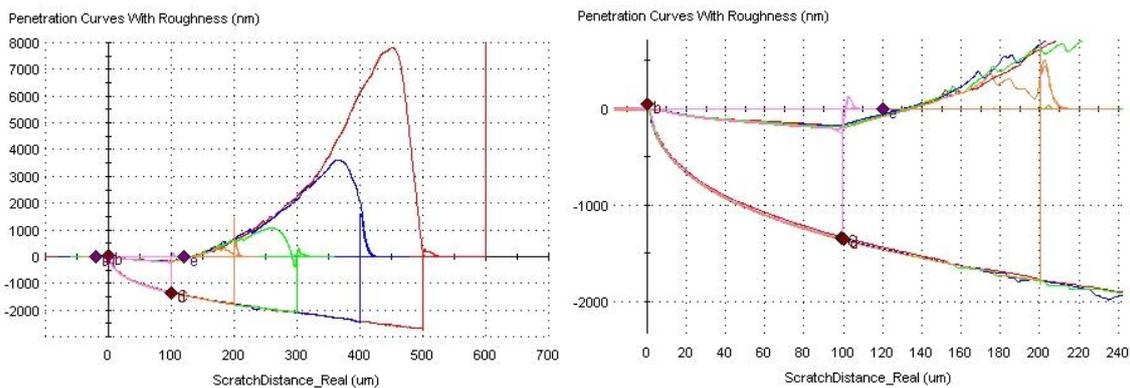


Figure III-14 : Géométrie de la délamination du composite CP2 déposé sur silicium à une épaisseur de 4,5 μm, pour différentes longueurs de nanorayure, profil complet (à gauche) et zoom sur le début de rayure (à droite). (images au microscope optique présentées Figure III-12-b).

Pendant le test, les modes de déformation dépendent de la charge appliquée, il est possible de séparer trois régimes²⁵ : un sillon permanent sans dégradation visible correspondant au régime microductile, suivi par un régime fragile de fissuration et d'écaillage et enfin un régime micro-abrasif avec la présence importante de débris et en contact avec le substrat. Peu de délamination est observée pour ce matériau, et le comportement est proche de l'abrasion des verres massifs, témoin d'une haute adhésion sur le substrat.

La première rayure apparaît en moyenne pour un couple force-déplacement de 25 mN et une profondeur de 1,2 μm. Toutefois, les expérimentations sur ce revêtement se sont révélées très variables en fonction de la nature du substrat et, en particulier, du temps de stockage de la formulation liquide et du revêtement condensé. Nous attribuons ce résultat à l'impact de l'humidité sur les contraintes en tension précédemment observées. Avec le temps de stockage dans l'atmosphère du laboratoire, la tendance à la fissuration et la création d'écailles augmente. Sachant que nous avons déjà écarté cette formulation pour application sur OLED, nous approfondirons peu son étude par la suite.

▪ Composite CP2

La bulle de délamination observée pour ce matériau est typique d'un film élastique sous contraintes et présentant une faible adhésion sur le substrat. On observe la formation d'un déplacement hors du plan, autrement appelé flambage, à partir du dépassement du couple force-déplacement seuil, donnant lieu à la première fissure ¹⁵. Au-delà de ce seuil, la nanorayure provoque le déchirement du revêtement ainsi que l'apparition de la délamination. Dans notre cas, la délamination s'étend et se stabilise dans les 24 heures suivant la déformation. La taille de la déformation est liée au stress résiduel présent dans le film ainsi qu'à la force de l'interface avec le substrat, limitant la décohéation. En théorie, il est donc possible de caractériser l'adhésion sur la surface à partir de la taille de la bulle.

Pour un procédé sans traitement de surface, ce couple seuil correspond à 55 mN et une profondeur critique de 1,6 μm , soit environ 35 % de l'épaisseur du revêtement CP2. Cette valeur correspondrait à la rupture de pente précédemment observée dans l'étude de l'empreinte d'indentation (Figure III-10) ; nous pouvons donc supposer que le manque de réversibilité est dû à l'apparition des fissurations sous l'indenteur. Par ailleurs, la profondeur de l'empreinte résiduelle en scratch, mesurée après un temps plus long, montre une réversibilité supérieure à celle observée en indentation, avec 86 % de réversibilité contre 71 % respectivement. Cette différence peut être due à la vitesse de pénétration dans le matériau et donc aux conséquences du fluage, mais peut également appuyer l'hypothèse d'une relaxation après déformation.

▪ Bilan

Bien que nos deux composites soient très proches du fait de leur composition, et présentent des résultats similaires lors des tests d'abrasion, les différences de morphologie liées aux domaines de silice entraînent des comportements totalement différents en nanorayure.

Le CP1 présente une bonne adhésion sur le substrat mais exhibe un comportement fragile, marquant fortement la déformation et entraînant la formation importante de fissures. Au contraire, le CP2 est plus élastique et propage peu les fissures, mais l'adhésion sur le substrat est faible et provoque un important phénomène de flambage conduisant à la création de cloques. Le comportement lors des essais en nanoindentation a pu être mis en évidence et a révélé des faiblesses pour les deux formulations.

iii. Résistance en découpe des substrat OLEDs

La résistance mécanique des revêtements nous intéresse dans le cas concret d'une étape critique du procédé de fabrication : l'individualisation des puces OLED par découpe des substrats de silicium. Lors de cette étape, une scie en résine composite scinde le substrat et l'ensemble est placé sous jet d'eau continu afin d'éliminer les débris de silicium et de refroidir le chemin de découpe. Ce procédé est extrêmement agressif pour les surfaces OLED et nécessite une protection (Figure III-15).

Sans revêtement, des cratères apparaissent sur la surface, liés aux impacts des éclats de silicium et les OLEDs touchées deviennent bien entendu dysfonctionnelles. Le revêtement CP1 s'arrache fortement lors du procédé, emportant les couches organiques OLED et provoquant une défaillance globale. Pour la formulation initiale à 60 % de taux inorganique, 70 % des puces sont détruites en moyenne. Nous supposons que les éclats de silicium perforent et rayent le revêtement, provoquant son endommagement initial et que la dégradation se poursuit sous l'impact de l'eau. Aucune résistance au procédé n'a été observée en modulant la formulation, même pour des taux en inorganique plus faibles diminués jusqu'à 30 %.



Figure III-15 : Photographie après procédé de découpe des substrats OLED en fonction de la nature du revêtement de surface.

Seule la formulation composite CP2 permet une protection efficace des substrats. Aucun éclat de silicium, ni aucune rayure n'a été observé sur les surfaces des supports de test. Certaines puces ont été placées en étuve climatique afin d'accélérer l'apparition d'éventuelles dégradations ; d'après nos observations, le vieillissement correspond globalement à celui des substrats de référence non découpés. Dans le cas où le revêtement aurait été perforé localement, alors les couches barrières sous-jacentes semblent intactes et aucune délamination notable n'est observée.

▪ Bilan

La résilience du composite CP2 face à la déformation en fait un très bon candidat pour la protection des substrats OLED lors de l'étape de découpe et d'individualisation des puces, comparativement au composite CP1. Pour autant que nous puissions en conclure, la surface du revêtement est peu impactée par les éclats de silicium et par le jet d'eau de refroidissement. Nous supposons que, conformément aux essais en nanorayure, si une dégradation apparaît sur la surface, alors elle se propage peu, voire se résorbe, et les couches sous-jacentes sont protégées.

III.4.2 Paramètres matériaux des nanocomposites

Dans cette partie, nous choisissons d'appliquer le modèle d'Oliver et Pharr ⁷ afin d'extraire les paramètres mécaniques des matériaux issus des essais de nanoindentation.

i. Travail plastique et élastique

Pour ces essais, aucun maintien de l'indenteur n'est effectué, en charge ou en décharge, afin d'éviter tout fluage ou toute relaxation des matériaux. La dérive thermique n'est pas corrigée et sera négligée. La courbe d'indentation permet d'accéder au travail de l'énergie dissipée plastiquement (W_p) et au travail de l'énergie restituée élastiquement (W_e) à partir de l'aire sous les courbes (Figure III-16). On introduira (η) le coefficient de restitution d'énergie.

En fonction des matériaux, l'énergie nécessaire pour atteindre une profondeur d'indentation de 1 μm varie fortement (Tableau III-5). Les composites et en particulier le CP1 résistent mieux face à l'indentation que la résine organique de référence, ce qui est caractéristique du renfort apporté par les charges de silice. Malgré tout, les propriétés de ces matériaux restent très inférieures au dépôt inorganique SiO_2 effectué par PE-CVD. Dans l'absolu, en termes de protection mécanique, et d'après ces résultats, le CP1 est plus intéressant que le CP2. Nous avons toutefois observé une résistance en abrasion similaire, ce n'est donc pas le seul paramètre à prendre en compte.

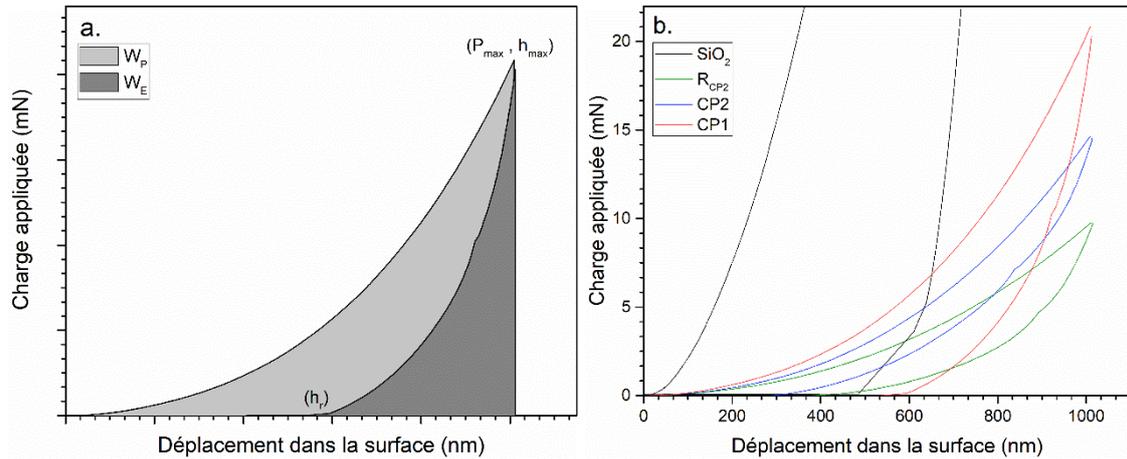


Figure III-16 : Courbe d'indentation charge-déplacement représentant (a) la définition des énergies dissipées et restituées et (b) les résultats expérimentaux en fonction des matériaux étudiés.

Matériaux	SiO ₂	CP1	CP2	R _{CP2}
%wt inorganique	100 %	60 %	45 %	0 %
P _{MAX} (mN)	162	20,3	14,3	9,7
W _P (GPa)	28 259	3590	1410	1606
W _E (GPa)	24 314	2432	3029	1535
W _{total} (GPa)	52 573	6022	4439	3141
Réversibilité (η)	46 %	43 %	68 %	40 %

Tableau III-5 : Travaux d'énergie associés à une indentation de 1 μm en fonction de la nature des revêtements.

En considérant que la décharge est purement liée à la restitution élastique, et que le modèle est valide, alors l'aire sous la courbe permet d'obtenir la proportion d'énergie restituée élastiquement par le système. Ces valeurs sont globalement constantes pour de faibles profondeurs d'indentation, inférieures au quart de l'épaisseur, puis diminuent à mesure que l'influence du substrat augmente la déformation plastique. Ces résultats se recoupent avec l'observation de la profondeur résiduelle de la marque d'indentation précédemment évoquée.

La plus grande restitution est obtenue à partir du matériaux CP2 avec 68 % de réversibilité mesurée pour cet essai. Contrairement aux autres, ce matériau ne dissipe pas l'énergie de la déformation sous la forme de fractures ou de densification, mais la restitue quand l'indenteur est retiré. Nous attribuons ce résultat à la morphologie des domaines de silice, bien plus denses, et au réseau organique plus ramifié. L'effet rebond de la surface est bénéfique pour l'étape de découpe, car dans le cas où des éclats de silicium pénétreraient la surface, il est probable qu'ils soient progressivement éliminés et que la surface se replace.

▪ Bilan

Les paramètres mécaniques issus des essais de nanoindentation ont été déterminés, il en ressort des propriétés mécaniques inférieures à celles des dépôts purement inorganiques obtenus par PE-CVD. Toutefois, l'effet du renfort des charges de silice est toutefois parfaitement observable ; dans le cas du CP1 et du CP2, la présence des domaines inorganiques permet d'augmenter la résistance face à la pénétration de l'indenteur, de 109 % et de 47% respectivement. Pour notre application, les propriétés intéressantes se situent dans la mémoire de forme du matériau CP2 après déformation. En comparaison du CP1, pour une légère perte de résistance mécanique, la réversibilité est fortement augmentée.

ii. Fluage des matériaux composites

Pour ces essais, la vitesse de pénétration de l'indenteur en charge et en décharge est contrôlée et variée, ainsi que la durée de maintien au point de charge maximal. Ce dernier point permet d'accéder au comportement viscoélastoplastique des revêtements sous contrainte ²⁶, autrement dit aux phénomènes de fluage (Figure III-17). La dérive thermique est corrigée lors de la décharge.

▪ Mécanismes

Le phénomène de fluage, suivant son ampleur en termes de vitesse de déformation, est divisé en trois domaines : primaire, secondaire (ou stationnaire) et tertiaire. Le fluage secondaire se caractérise par une vitesse de déformation constante ($\dot{\epsilon}$) au cours du temps, dépendant de la contrainte appliquée (σ).

L'essai de fluage est le plus souvent réalisé à partir d'une éprouvette de dimensions connues, placée sous contrainte. Pour un matériau polymérique non cristallin, le régime secondaire correspond au glissement et à l'orientation des chaînes moléculaires. La déformation s'accompagne également de la création ou de la déformation de cavités existantes. La réticulation du polymère permet de diminuer ces phénomènes. Dans le cas d'un composite de type II, les liaisons covalentes entre les phases limitent également le fluage. Toutefois, la déformation peut se propager sous la forme de glissements et de fissures au sein de la phase inorganique, ou aux interfaces.

Cette étape est décrite par une loi de puissance de type Arrhénius, pour laquelle : (n) et (B) sont des constantes liées au matériau, (Q) est l'énergie d'activation du fluage, (k) la constante de Boltzman et (T) la température.

$$\dot{\epsilon} = B \cdot \sigma^n \cdot \exp\left(-\frac{Q}{k \cdot T}\right) \quad \text{Eq. III-30}$$

Dans le cas d'un test d'indentation, les phénomènes sont bien entendu différents. Le volume de matière déformée et sa réponse évoluent avec la vitesse de pénétration de l'indenteur. Le fluage est relié à la vitesse de propagation élastoplastique et à la stabilisation de la sphère de matière déformée. Au sein du matériau, apparaissent des mécanismes de glissement de chaîne, de densification et de percolation de la matière chassée par la déformation.

▪ Fluage sous contrainte au point de charge maximal

En fonction de la vitesse initiale de chargement, une période d'incubation est observée sur l'étape de fluage ; la vitesse du fluage est réduite. D'après Lucas *et al.* ²⁶ ce résultat peut être attribué à deux phénomènes : une résistance plastique accrue due à l'effet résiduel de la charge et l'inertie de l'indenteur créant une surface de contact accrue, donc diminuant la contrainte locale. Ce dernier point explique également l'augmentation de la profondeur d'indentation au-delà de la consigne indiquée, à cause du temps de réponse. Par la suite, les vitesses de déplacement sont identiques et constantes pour un même matériau ; il s'agit du fluage dit secondaire. Pour nos essais, nous n'observons pas d'étape de fluage tertiaire.

La vitesse de fluage mesurée pour ces essais est indiquée dans le Tableau III-6. Dans la pratique, l'indentation à 1,5 μm correspond à une charge supérieure dans le cas du CP1, en comparaison du CP2, et de la résine, donc à une contrainte différente. Les valeurs de la vitesse de fluage doivent donc, dans l'absolu, être mises en regard avec ces différences dans le calcul de la loi de puissance.

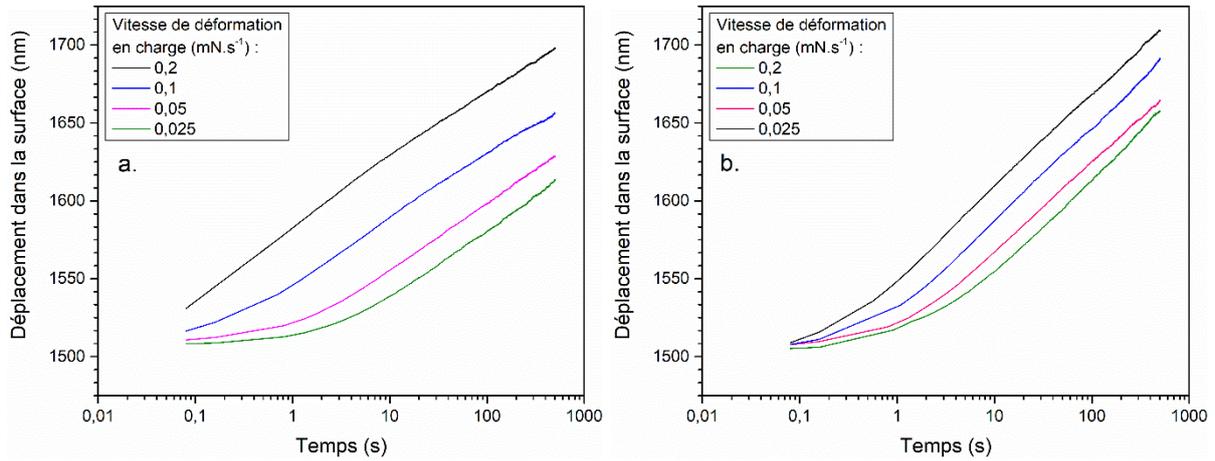


Figure III-17 : Représentation semi-log du déplacement en fonction du temps, au point de charge maximal de $1,5 \mu\text{m}$ pour (a) le composite CP2 et (b) le composite CP1 en fonction de la vitesse de déformation appliquée.

	CP1	CP2	R _{CP2}
Vitesse de fluage au point de charge maximal à $1,5 \mu\text{m}$ ($\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$)	73 ± 8	50 ± 7	45 ± 6

Tableau III-6 : Vitesses de fluage en régime secondaire mesurées à partir des travaux d'indentation.

Lors du maintien du point de charge maximal, la raideur au contact est constante en fonction du temps. Sur les échelles de temps considérées, nous faisons donc l'hypothèse que le phénomène est purement viscoplastique. Pour la suite, le temps d'expérimentation alloué à l'étape de fluage est jugé suffisant pour permettre la stabilisation du système. Expérimentalement, il ne peut être augmenté au risque de dépasser la durée limite pour les essais.

▪ Détermination de la constante de fluage (n)

La réponse du matériau face à une contrainte, et donc par extension la dureté telle que définie pour la nanoindentation, dépendent de la vitesse de déformation et de la température. Nos essais suivent la méthode décrite par Lucas *et al.*²⁶ pour laquelle le ratio entre la vitesse de charge et la charge appliquée (p°/p) est contrôlée de manière à être constante. La dureté est calculée pour chacun de ces essais. La constante de fluage (n) est définie tel que :

$$n = \frac{d \ln(\dot{\epsilon})}{d \ln(H)} \quad \text{Eq. III-31}$$

La dureté et le module élastique sont obtenus à partir de ces essais en appliquant le modèle d'Oliver et Pharr (Figure III-18). Comme attendu, le module est constant alors que la dureté augmente en fonction de la vitesse de déformation.

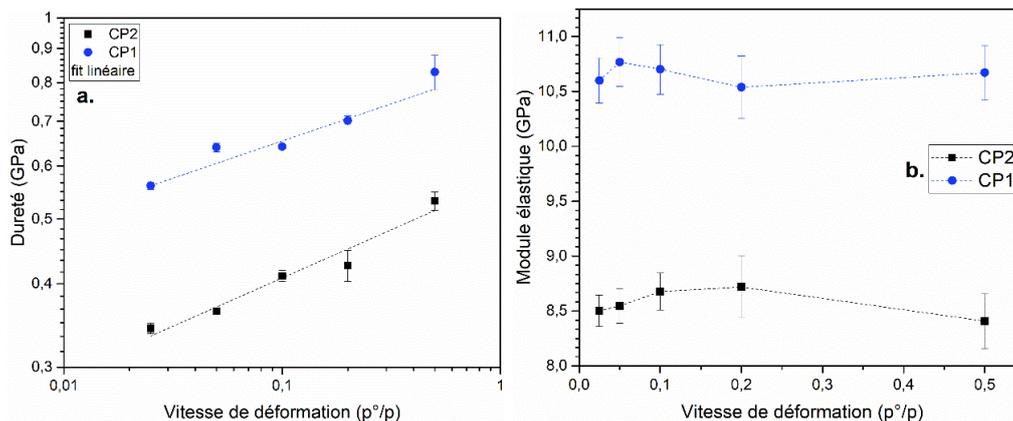


Figure III-18 : Représentation (a) log-log de la dureté et (b) du module élastique en fonction de la vitesse de déformation pour les composites CP1 et CP2.

	CP1	CP2
Constante de fluage (n)	7,8 ± 0,6	6,7 ± 0,5

Tableau III-7 : Constante de fluage (n) mesurée pour les composites CP1 et CP2.

Pour un système polymérique, les valeurs attendues de (n) sont approximativement de 7-8 à température ambiante²⁷, ce qui correspond à nos estimations pour les composites CP1 et CP2 (Tableau III-7). Dans l'hypothèse où le comportement en déformation serait en limite du modèle d'Oliver et Pharr, alors les valeurs de (n) pour les composites CP1 et CP2 seraient respectivement surestimées et sous-estimées.

Idéalement, une dernière série d'essais de fluage sous différentes charges manque à cette étude afin d'obtenir la constante (B) propre au matériau telle que définie dans la loi d'Arrhénius. Dans le temps imparti, et en considérant que l'influence du substrat doit être définie dans nos essais, nous ne poursuivrons pas l'étude à différente profondeur.

▪ Bilan

Pour notre application de revêtement en couche fine, l'étude du comportement en fluage est principalement limitée par la présence du substrat et donc par les différences de réponses apparaissant en fonction de la profondeur d'indentation et de la charge appliquée. Le substrat limite la propagation libre des déformations sous l'indenteur et provoque une surestimation de la taille de la zone plastique, ce qui perturbe le calcul de la vitesse de fluage.

Cette étude a cependant permis d'obtenir les valeurs de la constante de fluage (n) pour nos matériaux -nos résultats se recoupant avec la gamme théorique pour les matériaux polymères- et a également permis de définir le temps de fluage nécessaire pour atteindre la quasi-complète stabilisation des matériaux avant l'étape de décharge.

iii. Influence du gradient de composition du composite CP2

Nous cherchons ici à évaluer la variation de propriétés dans la profondeur du revêtement pour le composite CP2. Dans la pratique, la morphologie même de ce matériau évolue entre la couche de surface et la profondeur, passant d'une phase presque homogène composée de particules fines et de clusters de silice à une phase binaire résine-particule. Aucun modèle précis n'existe pour ce système.

Dans cette partie, nous proposons d'appliquer le modèle de Nielsen et al.¹ (partie III.2.1) définissant une loi de mélange pour les matériaux composites, précédemment évoqué (0-iii). Nous utiliserons les propriétés de la résine R_{CP2} obtenue par nanoindentation ($E_m=7,4$ GPa ; $\nu_m=0,3$) comme référence de la phase organique et les données théoriques de la silice pour la phase inorganique ($E_i=72,5$ GPa ; $\nu_i=0,17$). La fraction volumique dans la profondeur est issue de l'étude par TOF-SIMS décrite dans le Chapitre II. Les résultats sont ajustés en considérant que l'étude de nanoindentation permet d'obtenir les propriétés matériaux de la couche supérieure, proche de la surface.

La distribution de taille des particules est considérée pour ces calculs comme non dispersée, et le modèle ne considère pas non plus la variation du couplage covalent entre les phases ; nous assumons que ces deux paramètres créent un biais expérimental.

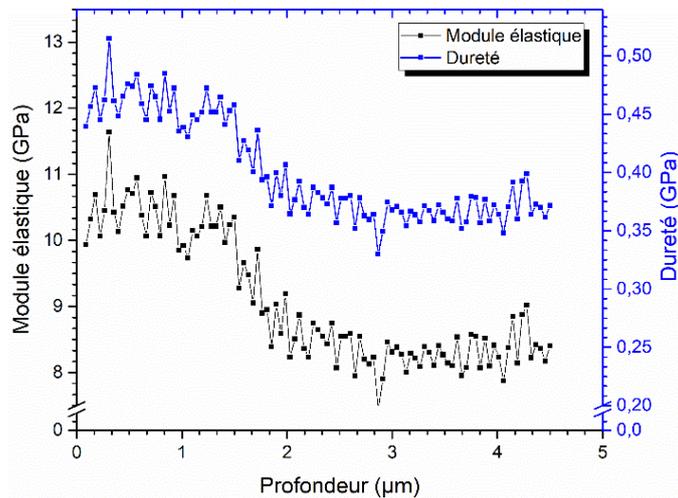


Figure III-19 : Résultat de l'application du modèle de Nielsen et al. ¹ permettant de proposer un modèle d'évolution du module élastique et de la dureté en fonction du gradient de composition du composite CP2.

D'après les résultats calculés (Figure III-6), le module d'Young et la dureté diminuent logiquement à mesure que la composition en phase organique augmente dans l'épaisseur ; l'écart absolu entre les phases externe et interne est de $(2,1 \pm 0,5 \text{ GPa})$ et $(0,09 \pm 0,02 \text{ MPa})$ respectivement pour ces paramètres. La différence de propriétés mécaniques entre les phases est donc relativement faible, bien que non négligeable. Nous estimons que le risque de décohésion est faible.

▪ Bilan

Le revêtement composite CP2 présente un gradient de morphologie et de composition dans l'épaisseur, se présentant sous la forme d'une double couche, avec en surface une phase (Φ_1) plus dure, pour environ 30% de l'épaisseur et, en interne, une phase (Φ_2) plus souple faisant l'interface avec le substrat. L'effet combiné permet d'obtenir les propriétés globales du matériaux CP2.

Il est probable que la couche d'interface Φ_2 face office de couche tampon mécanique et soit à l'origine de la réversibilité accrue du matériau face à la déformation, alors que la couche Φ_1 protège mécaniquement l'ensemble contre la pénétration de corps étrangers. Ces propriétés sont particulièrement intéressantes et expliquent les résultats positifs de résistance lors de l'étape de découpe.

III.4.3 Optimisation du procédé de dépôt

L'adhérence sur le substrat OLED est le paramètre critique pour la formulation composite CP2 car, en pratique, des défaillances par décollement ont été observées en conditions climatiques. Dans le cas d'une utilisation réelle du dispositif intégré dans un système, il n'est bien entendu pas admissible que le revêtement de surface bouge et perturbe la durabilité et la qualité optique.

Dans le chapitre II, des essais macroscopiques (abrasion linéaire, adhésion, etc.) ont été mis en place pour caractériser mécaniquement les dépôts et affiner les formulations, ils possèdent malgré tout certaines limites en termes de sensibilité. Dans cette partie, nous visons à utiliser la caractérisation en nanorayure afin d'aller plus loin dans les paramètres liés au procédé de dépôt ⁱ.

ⁱ Pour des raisons pratiques, nous nous limiterons aux équipements disponibles au CEA-LETI pour le procédé dans le cadre de ce projet. L'influence de la méthode de dépôt (diff. spin et spray-coating) et de la puissance de

i. Influence du recuit

Avant application en couche fine, le composite CP2 est présenté sous sa forme non condensée en dilution dans l'éthanol. Lors du dépôt, il donc est important d'intégrer une étape de désolvatation avant la photopolymérisation des fonctions acrylates. Pour assurer la compatibilité avec les substrats OLED, la température maximale est limitée à 90 °C. Dans cette étude, nous présentons les caractéristiques en nanorayure en fonction du budget thermique appliqué (Figure III-20).

La taille de la bulle de délamination se réduit avec l'augmentation du budget thermique ; il est probable que l'élimination des solvants s'accompagne d'une densification du réseau poly(acrylate) par diminution de la gêne stérique. Malheureusement, l'incertitude de mesure sur les analyses de condensation organique par FTIR ne nous permet pas de corroborer cette hypothèse. Toutefois, en l'admettant, alors plusieurs phénomènes peuvent découler de ce résultat.

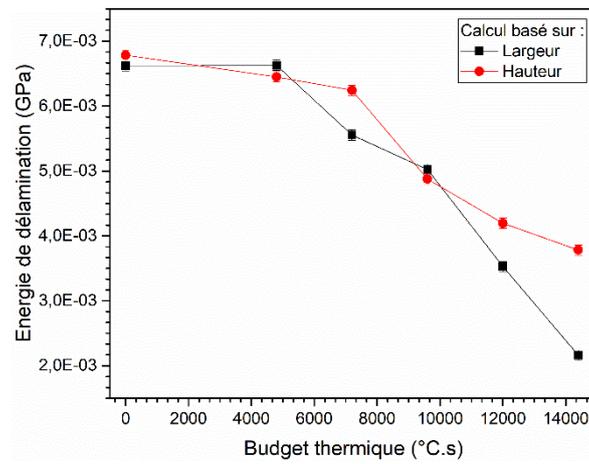


Figure III-20 : Energie du flambage du CP2 en fonction du budget thermique de l'étape de désolvatation.

Premièrement, il est admis d'après nos précédentes expérimentations par la méthode de Stoney que la condensation organique provoque la contrainte initiale en tension au sein du CP2. Ensuite, l'augmentation du réseau peut également provoquer une légère élévation du module élastique, bien que nous n'observions pas d'augmentation significative en fonction du budget thermique. Il est possible que la mesure ne soit pas représentative de l'état des couches internes du revêtement, plus difficilement désolvatées, ou que la variation ne soit pas visible dans l'incertitude de mesure ; dans ce cas, l'énergie calculée pourrait être sous-estimée. Enfin, la présence de solvants proches du substrat peut jouer sur l'adhérence et fragiliser l'interface. D'un point de vue global, la densification du réseau organique au sein du CP2 limiterait donc le phénomène de flambage.

ii. Préparation de surface

Le second point exploré dans notre étude consiste à fonctionnaliser l'interface par voie liquide, avec application de silanes acrylate, déposés avant le composite CP2. Dans cette étude, les caractérisations macroscopiques par abrasion de surface ne se sont pas assez fines pour étudier les nuances de la formulation alors que, au contraire, l'essai de nanorayure s'est révélé être un outil particulièrement intéressant. Les résultats montrent une influence notable de la préparation de surface sur les phénomènes observés (Figure III-23).

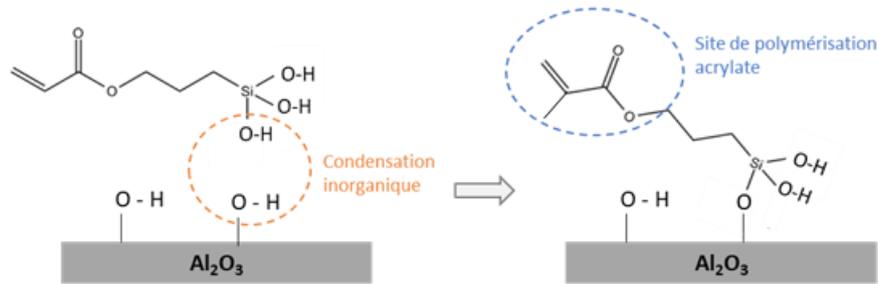


Figure III-21 : Représentation schématique de la préparation de surface MEMO sur surface alumine.

La formulation en préparation de surface consiste en la dilution de silane portant une fonctionnalité acrylate (MEMO : (3-acryloyloxypropyl)triméthoxy silane), dans un milieu éthanol acide ($ES_{\text{final}} = 3\%$). De l'eau déionisée est ajoutée pour permettre l'hydrolyse des fonctions alcoxy. La surface alumine est préalablement décapée de toute contamination organique par une étape de plasma oxygène (90 W, 30 s). L'objectif est d'initier deux liens covalents (Figure III-21) : le premier entre la tête silane de la fonctionnalisation de surface et la surface alumine (-OH) et le second entre le groupement acrylate et le réseau organique acrylate du composite CP2. Le pont covalent ainsi créé a pour but de renforcer l'interface à l'instar d'un agent de couplage et d'augmenter l'adhérence.

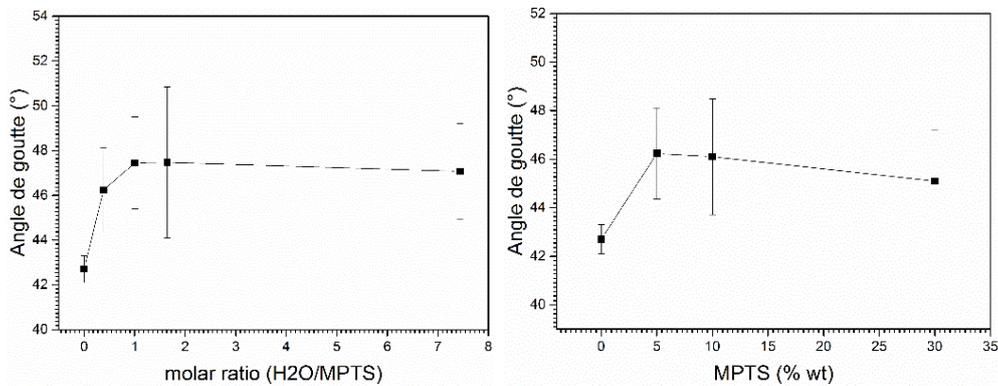


Figure III-22 : Mouillabilité de la formulation liquide CP2 sur la surface alumine en fonction de la formulation de traitement de surface appliquée.

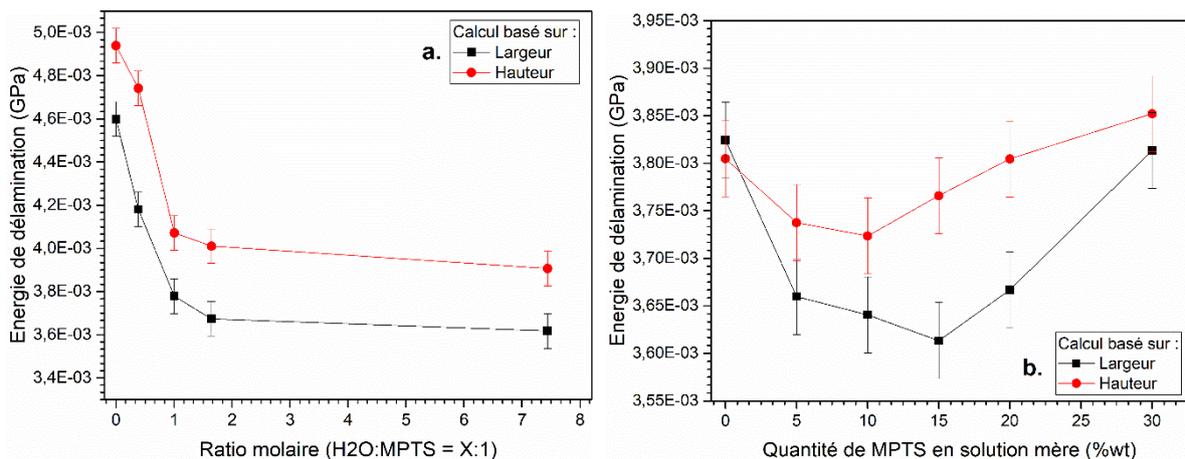


Figure III-23 : Energie du flambage du CP2 en fonction de la préparation de surface.

Le premier paramètre étudié est la quantité d'eau ajoutée par quantité de silane, le but étant de limiter au maximum l'application d'humidité à l'interface avec le substrat OLED (Figure III-23-a). On observe une diminution du phénomène de flambage, ainsi qu'une évolution de la mouillabilité du CP2 sur les surfaces traitées, attribués à l'augmentation de l'énergie de l'interface. Le ratio molaire optimal approche de la valeur stœchiométrique, avec 2 moles d'eau par mole de silane. Ce résultat signifie que l'hydrolyse des silanes est logiquement essentielle afin de permettre la réaction sol-gel avec la surface

alumine, comme l'atteste l'évolution de la mouillabilité. Par ailleurs, le ratio optimal, en dessous de la valeur stœchiométrique, soulève deux possibilités : soit certains groupements ne sont pas hydrolysés, soit les silanes se sont faiblement homo-condensés, ce qui relargue une molécule d'eau par réaction.

Le second paramètre consiste à étudier le taux en silane dans la formulation mère. Augmenter la concentration initiale permet de diminuer le volume de synthèse et de stockage en limitant également le poids lors de la fourniture de la formulation. Ce paramètre favorise toutefois la perte de stabilité globale par homo-condensation des espèces. Les formulations sont par la suite diluées à 3% d'extrait sec avant le traitement de surface.

La mouillabilité semble stable, quelle que soit la formulation ; nous attribuons ce résultat à une saturation de la surface par les silanes, l'extrait sec final apparaît suffisant pour ce sondage. Un optimum stable est observable pour une concentration massique allant jusqu'à 15 % en MEMO dans la solution initiale.

Au-delà de ce taux, nous supposons que le taux d'homocondensation augmente et gêne la qualité de l'interface. En effet, aucun photo-initiateur n'étant ajouté à cette formulation, il est donc nécessaire que la fonctionnalisation prenne la forme d'une monocouche et non d'un film mince. Malheureusement, ce procédé s'est révélé par la suite préjudiciable pour la qualité de la reprise de contact électrique des OLED et n'a pas été retenu (Chap. IV).

iii. Bilan

Cette étude a permis d'augmenter le budget thermique de l'étape de désolvatation initialement prévu dans le procédé. Aucune différence macroscopique n'ayant été observée, il avait été fixé de manière arbitraire sur la base des recommandations pour d'autres résines utilisées en microélectronique.

Par ailleurs, cette technique de caractérisation s'est révélée particulièrement intéressante dans la mise au point d'une formulation de préparation de surface. Malencontreusement non adaptée pour notre application sur OLED, cette formulation complète malgré tout le portefeuille disponible.

III.4.4 Conclusion : propriétés mécaniques des nanocomposites étudiés

	SiO ₂	CP1	CP2	R _{CP2}
Composition	Inorganique	Composite Polysiloxane acrylate	Composite Nanoparticules acrylate	Résine organique poly(acrylate)
%wt inorganique	100 %	60 %	45 %	0 %
Méthode de dépôt	Dépôt PE-CVD	Spin-coating	Spin-coating	Spin-coating
Création de motifs	Photolithographie + Gravure	Photolithographie	Photolithographie	Photolithographie
Compatibilité avec un substrat conformable	Faible	Moyenne	Haute	Haute
Résistance en abrasion ISO9211	100 %	95 %	94 %	81 %
Résistance au procédé de découpe	Moyenne	Nulle	Haute	Faible
Module d'Young (GPa)	78 ± 5	12,9 ± 0,3	10,4 ± 0,3	7,4 ± 0,2
Duretéⁱ (GPa)	8,9 ± 0,6	0,74 ± 0,03	0,46 ± 0,03	0,3 ± 0,03
Réversibilitéⁱⁱ	46 %	43 %	68 %	40 %

Tableau III-8 : Comparaison des propriétés mécaniques globales des matériaux étudiés.

Nous visons ici à résumer les différentes propriétés des matériaux étudiés et à discuter des avantages et des inconvénients respectifs concernant l'application sur substrat OLED (Tableau III-8).

La valeur du module élastique obtenue par nanoindentation pour la référence organique poly(acrylate) R_{CP2} est un peu élevée, bien que cohérente avec certaines valeurs données dans la littérature²⁸, de même que la référence SiO₂ dont nous attendions un module proche de 72,5 GPa. Nous pouvons attribuer cette légère surestimation des valeurs à l'influence du substrat qui n'a pas été déduite des données brutes d'indentation, bien que les valeurs soient extrapolées à la proche surface par la méthode des tangentes.

Dans l'absolu, le dépôt SiO₂ fabriqué par PE-CVD est plus résistant mécaniquement que les autres solutions proposées, avec un module d'Young et une dureté supérieurs. La résistance en abrasion sévère, telle que décrite dans la norme ISO9211, est parfaitement validée. Malgré tout, la résistance au procédé de découpe n'est pas validée pour ce matériau ; les éclats de silicium provoquent des dommages dans la surface du revêtement, voire restent encastrés et provoquent donc une perte de la qualité de l'encapsulation et de la qualité optique. Au-delà d'une certaine épaisseur la résistance est accrue, mais cela nécessite d'augmenter le temps de dépôt et de gravure, ce matériau n'étant pas directement patternable. Enfin, la rigidité et les contraintes internes le rendent peu compatible avec l'application sur substrat souple ou conformable.

ⁱ Dureté de nanoindentation pour une vitesse de pénétration fixe ($p^\circ/p = 0,1$) et une profondeur de 1,5 μm après stabilisation en stockage des échantillons.

ⁱⁱ Pour une profondeur d'indentation de 1 μm , soit inférieur à 30 % de l'épaisseur totale.

A l'opposé, les propriétés mécaniques de la couche organique poly(acrylate) ne sont pas suffisantes pour assurer la résistance, ni en abrasion, ni en découpe. Mais l'avantage de cette matière est de présenter d'une part une haute souplesse, la rendant compatible avec une éventuelle déformation du substrat, et d'autre part d'être photo-patternable, ce qui évite de passer par une étape de gravure pour créer les motifs.

Les deux formulations composites ont pour but de définir des propriétés intermédiaires et idéalement de parfaire les avantages des deux phases, sans les inconvénients. Le premier point concerne le procédé de dépôt ; tout comme la référence organique, les deux composites sont parfaitement photo-patternables et l'absence de résidus pouvant gêner la reprise de contact électrique a été vérifiée pour le CP2. La dureté et le module d'Young mesurés par nanoindentation sont intermédiaires, bien que plus proche de la référence organique, mais nous n'observons pas de relation linéaire avec le taux d'inorganique global. La résistance en abrasion sévère n'est pas totalement validée, mais la présence des inclusions de silice permet une nette amélioration en comparaison de la référence R_{CP2} .

Bien que la résistance en abrasion soit similaire pour les deux composites, le comportement face à la déformation est complètement différent. Le composite CP2 présente un comportement élastique, marquant peu la déformation et cette propriété le rend parfaitement compatible avec le procédé de découpe. Ce n'est pas le cas pour le composite CP1 qui, malgré ses propriétés mécaniques accrues, est limité par son comportement fragile et l'évolution face aux contraintes environnementales et en particulier face à l'humidité.

III.5 CONCLUSION

Dans cette partie, nous avons exploré les paramètres intrinsèques des matériaux proposés dans cette étude, afin de les relier à la compatibilité observée au procédé de fabrication. Nous ne pouvons pas définir un modèle prédictif simple car un ensemble de paramètres sont à prendre en compte, depuis les propriétés mécaniques intrinsèques à la résistance environnementale.

L'ensemble des résultats a permis de sélectionner la formulation CP2 pour l'application sur substrat OLED. Cette solution est optimale du point de vue des propriétés demandées ; ce matériau possède une bonne stabilité environnementale accompagnée d'une intéressante capacité élastique face à la déformation.

Dans l'absolu, ce revêtement n'est pas « dur » tel qu'attendu au début de ce projet de définition d'une couche « hard-coat » de protection. Nous avons observé que l'augmentation seule de la dureté n'est pas compatible avec l'étape de découpe pour une couche fine de protection, car elle s'accompagne d'un comportement fragile. Au contraire, le composite CP2 amortit et accompagne les déformations, dans la limite de son seuil de rupture.

Le faible module d'Young, proche d'une résine organique, rend ce matériau compatible avec l'application sur substrat souple et conformable. Nous allons mettre à profit cette propriété dans le prochain chapitre, pour la fabrication de membranes sur substrat PET et l'étude des propriétés barrières au gaz des matériaux et des structures d'encapsulation.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Nielsen, L. E., and Landel, R. F. "Mechanical properties of polymers and composites," 2nd ed., rev. expanded, New York : M. Dekker, 1994.
2. Chabert, E. "Propriétés mécaniques de nanocomposites à matrice polymère : approche expérimentale et modélisation." thesis, Lyon, INSA, 2002.
3. Oliver, W. C., and Pharr, G. M. "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments," *Journal of Materials Research*, V. 7, No. 6, 1992, pp. 1564–83.
4. Cheng, Y.-T., and Cheng, C.-M. "Scaling, dimensional analysis, and indentation measurements," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, V. 44, No. 4, 2004, pp. 91–149.
5. Doerner, M. F., and Nix, W. D. "A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments," *Journal of Materials Research*, V. 1, No. 4, 1986, pp. 601–9.
6. Bec, S., Tonck, A., Georges, J.-M., et al. "Improvements in the indentation method with a surface force apparatus," *Philosophical Magazine A*, V. 74, No. 5, 1996, pp. 1061–72.
7. Oliver, W. C., and Pharr, G. M. "Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology," *Journal of Materials Research*, V. 19, No. 1, 2004, pp. 3–20.
8. Bolshakov, A., and Pharr, G. M. "Influences of pileup on the measurement of mechanical properties by load and depth sensing indentation techniques," *Journal of Materials Research*, V. 13, No. 4, 1998, pp. 1049–58.
9. N'jock, M. Y., Chicot, D., Ndjaka, J. M., et al. "A criterion to identify sinking-in and piling-up in indentation of materials," *International Journal of Mechanical Sciences*, V. 90, 2015, pp. 145–50.
10. Giannakopoulos, A. E., and Suresh, S. "Determination of elastoplastic properties by instrumented sharp indentation," *Scripta Materialia*, V. 40, No. 10, 1999, pp. 1191–8.
11. Mercier, D. "NIMS Toolbox documentation, Release 3.2.0," 2018.
12. Bec, S., Tonck, A., and Loubet, J.-L. "A simple guide to determine elastic properties of films on substrate from nanoindentation experiments," *Philosophical Magazine A*, V. 86, 2007.
13. Mercier, D., Mandrillon, V., Verdier, M., et al. "Mesure de module d'Young d'un film mince à partir de mesures expérimentales de nanoindentation réalisées sur des systèmes multicouches," *Matériaux & Techniques*, V. 99, No. 2, 2011, pp. 169–78.
14. Marshall, D. B., and Evans, A. G. "Measurement of adherence of residually stressed thin films by indentation. I. Mechanics of interface delamination," *Journal of Applied Physics*, V. 56, No. 10, 1984, pp. 2632–8.
15. Faou, J.-Y. "Mécanique des couches minces fonctionnelles : instabilité et adhésion." thesis, Paris 6, 2013.
16. Stoney, G. G. "The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis," *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, V. 82, 1909, pp. 172–5.
17. Injeti, S. S., and Annabattula, R. K. "Extending Stoney's equation to thin, elastically anisotropic substrates and bilayer films," *Thin Solid Films*, V. 598, 2016, pp. 252–9.
18. Leplan, H., Geenen, B., Robic, J. Y., et al. "Residual stresses in evaporated silicon dioxide thin films: Correlation with deposition parameters and aging behavior," *Journal of Applied Physics*, V. 78, No. 2, 1995, pp. 962–8.
19. Vlassak, J. J., Lin, Y., and Tsui, T. Y. "Fracture of organosilicate glass thin films: environmental effects," *Materials Science and Engineering: A*, V. 391, No. 1, 2005, pp. 159–74.
20. Guo, X., Jakes, J. E., Nichols, M. T., et al. "The effect of water uptake on the mechanical properties of low-k organosilicate glass," *Journal of Applied Physics*, V. 114, No. 8, 2013, p. 084103.
21. Kook, S.-Y., and Dauskardt, R. H. "Moisture-assisted subcritical debonding of a polymer/metal interface," *Journal of Applied Physics*, V. 91, No. 3, 2002, pp. 1293–303.
22. Tsui, T. Y., Griffin, A. J., Fields, R., et al. "The effect of elastic modulus on channel crack propagation in organosilicate glass films," *Thin Solid Films*, V. 515, No. 4, 2006, pp. 2257–61.
23. Alvarado-Rivera, J., Muñoz-Saldaña, J., and Ramírez-Bon, R. "Determination of fracture toughness and energy dissipation of SiO₂-poly(methyl metacrylate) hybrid films by nanoindentation," *Thin Solid Films*, V. 519, No. 16, 2011, pp. 5528–34.

24. Hay, J. "Introduction to Instrumented Indentation Testing," *Experimental Techniques*, V. 33, No. 6, 2009, pp. 66–72.
25. Houerou, V. L. "Rayabilité des verres Silico-Sodo-Calciques." Université de Rennes 1, 2005.
26. Lucas, B. N., and Oliver, W. C. "Indentation power-law creep of high-purity indium," *Metallurgical and Materials Transactions A*, V. 30, No. 3, 1999, pp. 601–10.
27. Argon, A. S. "The Physics of Deformation and Fracture of Polymers," Cambridge University Press, 2013, 536 pp.
28. Mammeri, F. "Relation entre la structure et les propriétés mécaniques de films minces hybrides organiques-inorganiques préparés par voie sol-gel." Université Paris VI, 2003.

IV.1	Introduction	164
IV.2	Compatibilité des formulations avec les dispositifs OLED top-émission	165
IV.2.1	<i>Reprise de contact</i>	165
IV.2.2	<i>Caractérisations électrooptiques.....</i>	168
IV.2.3	<i>Conclusion : intégration d'un nouveau matériau dans le packaging OLED.....</i>	177
IV.3	Étude de l'architecture de passivation.....	179
IV.3.1	<i>Outils expérimentaux.....</i>	179
IV.3.2	<i>Caractérisation par perméation au flux gazeux : hélium</i>	186
IV.3.3	<i>Caractérisation par perméation au flux gazeux : vapeur d'eau</i>	193
IV.3.4	<i>Caractérisation in-situ sur OLEDs des architectures d'encapsulation</i>	195
IV.3.5	<i>Conclusion : Influence des composites sur l'architecture de passivation</i>	200
IV.4	Conclusion.....	201
	Références bibliographiques	202

IV.1 INTRODUCTION

Dans les chapitres précédents, nous avons défini un portefeuille de formulation composite, dont une préparation de surface par voie liquide. La stabilité en stockage a été étudiée en conditions ambiante et climatique, et nous connaissons désormais la compatibilité avec le procédé de *back-end*, jusqu'à l'étape de découpe. Dans ce chapitre, nous focaliserons l'étude sur le dispositif final, avec l'intégration du composite CP2 sélectionné dans l'architecture de passivation et de protection des structures OLED (Figure IV-1).

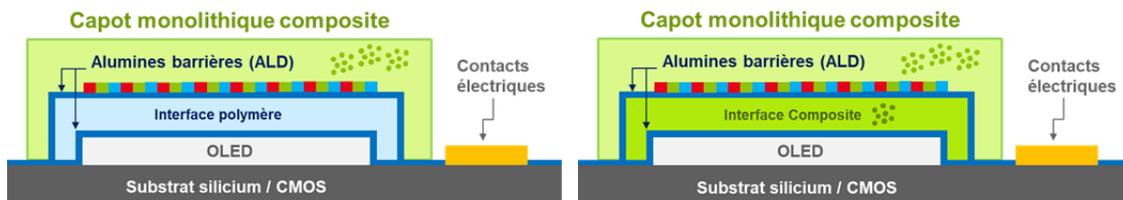


Figure IV-1 : Représentation schématique des architectures d'encapsulation et de protection mécaniques appliquées sur substrat OLED et étudiées dans ce projet de thèse.

Dans un premier temps, nous vérifierons la compatibilité du procédé avec les dernières étapes de *back-end* : le montage et la reprise de contact électrique entre le CMOS et le PCB. L'ajout d'un nouveau matériau en surface d'un dispositif optique, perturbe fatalement ce dernier, nous évaluerons à quel point. Cette première partie visera à évaluer la compatibilité immédiate de l'intégration du revêtement avec l'application.

Dans un second temps, les propriétés de passivation des architectures multicouches ainsi fabriquées seront évaluées ; il s'agit ici de caractériser la durée de vie au long terme des dispositifs. Nous mettrons en parallèle trois méthodes de caractérisation : deux basées sur la mesure du flux de perméation, hélium et vapeur d'eau, et la dernière basée sur le vieillissement en condition climatique des substrats OLED.

IV.2 COMPATIBILITE DES FORMULATIONS AVEC LES DISPOSITIFS OLED TOP-EMISSION

Dans la partie précédente, les deux gammes de composites ont été optimisées au niveau de leurs morphologies et de la stabilité des formulations. Par simplicité, les dépôts ont principalement été effectués sur des substrats de lame de verre. La transition vers un système bien plus complexe comme les substrats OLEDs, tels que décrits dans le chapitre I, nécessitent plusieurs étapes de vérifications sur la compatibilité au cours et au long terme.

Dans cette étude, la dernière couche de l'empilement OLED est un dépôt d'alumine effectué par ALD. Le matériau est déposé sans sélection sur toute la surface de l'échantillon et recouvre les contacts, les OLEDs et les zones vides entre les puces. Les substrats OLEDs produits au CEA-LETI sont stables jusqu'à quatre ans en stockage en atmosphère ambiante en ayant pour encapsulation une simple couche barrière ALD. Toutefois, ces systèmes se dégradent rapidement en environnement climatique (chaleur et humidité) lors des tests de vieillissement accélérés. En effet, afin d'être compatible avec les limites en température du substrat, l'étape d'ALD est effectuée à basse température (<100 °C) ; ces dépôts ne sont pas aussi purs et stables que ceux effectués en haute température, car ils contiennent de manière résiduelle des espèces organiques.

Or, nous avons vu dans le chapitre I que la présence d'une couche supplémentaire, quelle que soit sa nature, peut permettre de passiver la surface du dépôt barrière par ALD et d'augmenter la durabilité du dispositif. Cette propriété dépend avant tout de l'absence de dégradations causée par l'ajout de la couche de passivation ainsi que de la stabilité même du matériau utilisé face aux conditions environnementales. Ce premier niveau de qualification doit donc être vérifié pour les deux gammes de composites.

IV.2.1 *Reprise de contact*

Comme détaillé dans le chapitre I, les structures OLED sont déposées sur le substrat silicium, la reprise de contact électrique se fait sur la même face, hors des motifs de protection définis par le procédé de photolithographie. À la fin du procédé de fabrication, les puces sont individualisées par la découpe du wafer de silicium. Pour ces deux raisons, il est important de localiser le revêtement de protection sur les puces, en laissant libres les chemins de découpe ainsi que les contacts.

Par ailleurs, dans les dispositifs finaux la reprise du contact entre la puce et le PCB est assurée par l'ajout de fils d'or ou d'aluminium ensuite protégés par une goutte de résine. La qualité du contact est très dépendante de la contamination de surface. Par la suite, nous devons donc vérifier que la surface des contacts, qui aura subi l'ensemble du procédé de dépôt CP2, ne présente aucune dégradation ou contamination préjudiciable pour la suite.

i. Validation du procédé de photolithographie

Le verni CP2 est prévu pour être mis en œuvre en couche fine sous forme liquide par spin ou spray-coating avant d'être condensé sous lumière UV. En microélectronique il s'agit d'une résine dite négative, c'est-à-dire une résine photosensible pour laquelle les volumes exposés à la lumière se condensent et deviennent insolubles à la chimie de l'étape de développement. L'utilisation d'un masque opaque lors de l'étape d'insolation UV permet de définir des motifs dans la surface ; certaines zones sont insolées et condensées alors que d'autres sont inchangées. L'étape de développement,

c'est-à-dire le décapage des zones non insolées par un solvant permet de définir les motifs. En fonction de la taille et de la géométrie des motifs, il peut être difficile de retirer la matière superflue ce qui limite la résolution atteignable. Les résultats présentés dans cette étude correspondent aux motifs de tests usuellement utilisés en microélectroniques, permettant de déterminer les limites de résolution atteignables par les résines et les procédés utilisés.

Différents recuits thermiques peuvent être mis en œuvre : après l'étape de dépôt, d'insolation ou de développement. En fonction du matériau ils peuvent permettre d'éliminer les solvants ou de réduire les contraintes. Dans le cas du CP2, seul le recuit après dépôt (PAB, *Post Application Bake*) s'est révélé d'influence notable sur le revêtement et le procédé. Une fois l'insolation effectuée, le système est complètement figé. Cependant le premier recuit permet d'éliminer les solvants résiduels au dépôt par voie liquide, c'est l'étape de désolvatation.

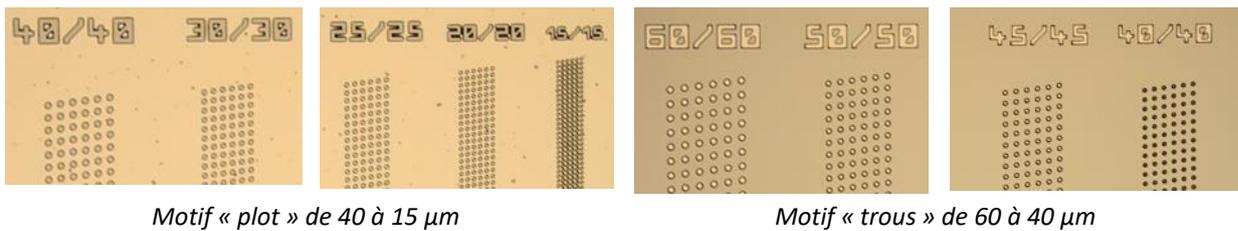


Figure IV-2 : Résolution du matériau CP2 pour un dépôt de 4,5 µm avec recuit à 40 °C de 3 minutes sur plaque chauffante. Observation au microscope optique.

Pour ce procédé et cette épaisseur, le matériau CP2 présente une très bonne résolution de motif (Figure IV-2). La définition de motif en volume resserré atteint sans difficulté 15 µm. Toutefois, l'élimination de la matière dans des motifs en trous limite la résolution à 40 µm.

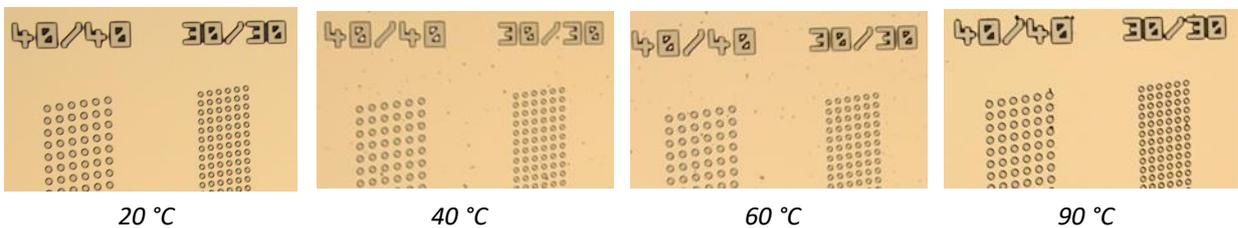


Figure IV-3 : Résolution du matériau CP2 pour un dépôt de 4,5 µm avec des recuits de 3 min à différentes températures sur plaque chauffante. Observation au microscope optique.

Aucun impact du budget thermique, sur la gamme testée, n'est notable sur la résolution des motifs (Figure IV-3). Cette observation est cohérente avec le fait que la condensation des domaines de silice est achevée bien avant le dépôt. Seule la matrice organique se condense, et celle-ci n'est pas activée thermiquement dans cette gamme de température.

▪ Bilan

Le matériau CP2 est parfaitement compatible avec la résolution millimétrique de motif nécessaire à l'application sur dispositif OLED. L'étape de développement permet la définition de motifs localisés et élimine efficacement le matériau superflu de la surface.

ii. Qualité des contacts

Les essais de reprises de contacts ont été effectués sur les supports de test Tema_B en utilisant des fils d'aluminium et des fils d'or. Ces derniers ont été appliqués sur les contacts de l'OLED par le procédé dit de « wedge bonding », c'est-à-dire l'application du fil sur la surface en utilisant une combinaison de pression et d'énergie apportée par des ultrasons. L'outil permet d'obtenir un contact plat et écrasé ayant donné son nom au procédé. Cette méthode est compatible avec les substrats sensibles en température comme le sont les circuits OLED.

Pour ces essais, les fils ont été tirés sur la même surface de contact électrique pour former une boucle. La qualité du contact est ensuite testée de manière destructive en tirant sur le fil avec un crochet jusqu'à rupture de l'un des côtés. La force nécessaire est notée et les échantillons comparés avec une reproductibilité de 10 à 15 essais (Tableau IV-1).



Figure IV-4 : Photographie directe du support de test pour la reprise de contact illuminé sous la lumière blanche d'un microscope optique.

Procédé subi par les plots de contact :	Fils d'or	Fils d'aluminium	
	Poids de rupture (g)	Poids de rupture (g)	Pourcentage d'échec lors de la mise en place du bonding
Référence ALD	8,7 ± 1,4	3,10 ± 0,63	6,5 %
Procédé CP2	10,8 ± 1,3	3,03 ± 0,61	9,1 %
Prep. Surface + procédé CP2	.	2,7 ± 0,5	34,7 %

Tableau IV-1 : Force du contact en fonction du procédé et de la nature des fils.

Pour tous les essais, la rupture du fil a lieu à l'interface du contact et non dans le volume du câble. Les essais de traction des fils montrent une force de rupture très proche entre la référence et l'échantillon modifié par le procédé de photolithographie du CP2. D'après cette étude, l'ajout et la création de motifs avec le matériau CP2 ne semble pas impacter la qualité des plots et permet d'assurer une bonne qualité de contact.

La fonctionnalisation de surface par voie liquide a également été testée. Contrairement au revêtement CP2, la matière ajoutée prend place sur l'ensemble de la surface et n'est pas localisée par le procédé de photolithographie. Or, le procédé de bonding est très sensible à la contamination de surface. Pour notre application, nous ne pourrions pas appliquer cette solution.

▪ Bilan

Le procédé de photolithographie permet d'éliminer la résine superflue des plots de contacts sans altérer la qualité de ces derniers. D'après les essais de traction, la force à rupture n'est pas impactée et la fiabilité de la reprise de contact est donc idéale. Au regard des résultats obtenus, nous ne retiendrons cependant pas la solution de préparation de surface par voie liquide.

iii. Conclusion

D'après son design, le composite CP2 est un matériau pour lequel les domaines de silice sont idéalement condensés et dispersés dans une matrice organique qui est seulement sensible à la lumière UV pour les températures considérées. Aucun lien covalent ne se crée avec la surface oxide sous-jacente, ce qui limite la qualité de l'adhésion du revêtement, mais permet toutefois d'éliminer efficacement la matière superflue lors du procédé de photolithographie. Par ailleurs, le pH neutre de cette résine et le solvant alcool est parfaitement compatible avec la surface de l'alumine.

Les essais de reprise de contacts montrent un impact négligeable du procédé sur la qualité du dispositif final. Le matériau CP2 est, pour autant que nous puissions en juger, parfaitement compatible avec l'application visée.

IV.2.2 Caractérisations électrooptiques

Dans les parties précédentes, nous avons donc évalué que le matériau CP2 est parfaitement compatible avec un stockage dans des conditions ambiantes et dans une certaine limite en conditions climatiques. Par ailleurs, ce matériau est également conciliable avec la reprise de contact électrique. Cette partie vise donc à étudier les caractéristiques électrooptiques des OLEDs, avec et sans le revêtement composite.

i. Caractérisation électrique ponctuelle

D'un point de vue électrique, les OLEDs sont avant tout des diodes. Elles sont principalement caractérisées par la mesure de la dépendance Courant-Tension-Luminance (I-V-L). La luminance (cd/m^2) correspond à l'intensité d'une source lumineuse, dans une direction donnée, divisée par l'aire apparente de la source considérée. Elle est mesurée le plus souvent à l'aide d'un spectrophotomètre. Ce paramètre peut par la suite permettre d'exprimer le rendement lumineux en courant (Cd/A) en divisant la luminance par la densité de courant.

▪ Mécanismes

Une diode est un dipôle semi-conducteur possédant deux régimes de fonctionnement : bloqué et passant. On notera V_{th} la tension de seuil, c'est-à-dire la tension minimum nécessaire pour obtenir une émission de lumière. Pour une tension appliquée inférieure à cette valeur, le courant est théoriquement bloqué, mais expérimentalement un courant de fuite peut être mesuré ($< 10^{-5} \text{ mA/cm}^2$). Au-dessus de la valeur seuil, la diode devient passante. Les paires électrons-trous injectés peuvent contribuer au processus de recombinaison et d'émission. Dans le cas général, la luminance est proportionnelle avec la densité de courant.

À faible tension au-delà de V_{th} , la conduction est provoquée par les charges libres initialement présentes dans les SCO, c'est le régime de conduction ohmique. À moyenne tension, la densité de courant n'est plus linéaire en fonction de la tension. La présence de pièges (défauts ou impuretés) affecte la diffusion des charges et limite le courant. À plus forte tension, les pièges sont tous saturés et le courant est principalement limité par la mobilité de charge permise par le matériau hôte. Une partie importante des excitons créés est éteinte au contact des électrons et contribue au *roll-off* (ou *droop* pour les LEDs) ¹, la limitation de l'efficacité en haute luminance.

▪ Résultats et discussion

Afin de contrôler l'effet du procédé et de l'ajout du revêtement composite sur les caractéristiques des OLED, les puces furent contrôlées avant et après le dépôt du CP2 (*Figure IV-5*). Seules des OLEDs sans dégradations initiales seront testées dans la suite.

Aucune influence de l'impact du revêtement et du procédé n'est visible sur les caractéristiques électriques des différents supports de tests, depuis les OLEDs monochromes bleues ou blanches jusqu'au microécran. Les variations électriques observées concernent le plus souvent les courants de fuites ne dépassant pas la marge d'erreur de détection.

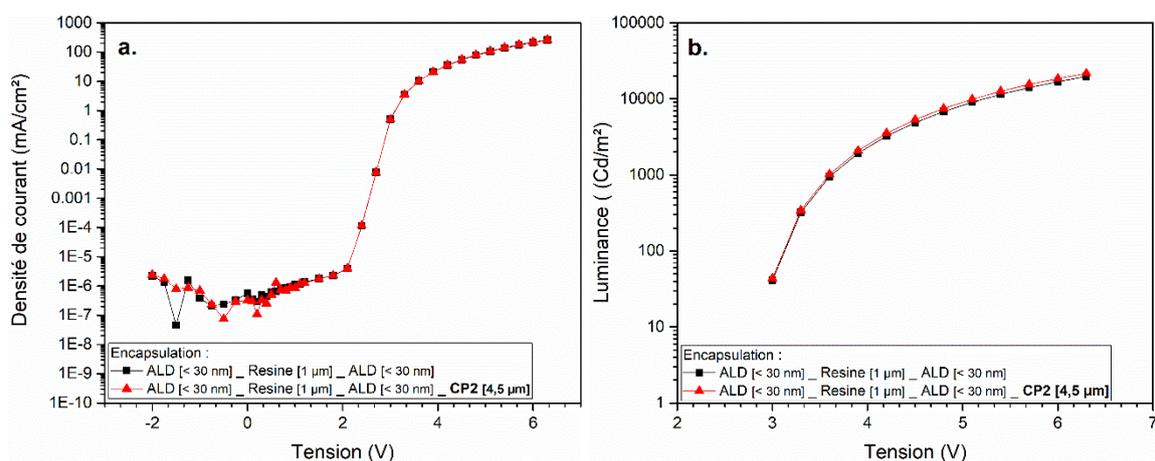


Figure IV-5 : Caractéristiques expérimentales Courant-Tension-Luminances (IVL) d'une OLED blanche top-émission réalisée au CEA-LETI.

L'absence de modification des caractéristiques électrooptiques prouve deux choses : d'une part la température et les conditions d'insolation utilisées pour traiter le revêtement après dépôt sont parfaitement compatibles avec la gamme supportée par les substrats OLEDs, d'autre part une simple couche alumine barrière protège efficacement le dispositif des solvants et des traces d'eau contenus dans le CP2 sous sa version liquide, et elle-même n'est pas impactée par le procédé.

▪ Bilan

Le matériau CP2 proposé dans cette étude est parfaitement compatible avec l'application sur des dispositifs OLEDs fragiles face aux solvants et à la température. Toutefois, il est à noter que la compatibilité repose sur l'utilisation d'une couche barrière par ALD, isolant efficacement le dispositif. Dans l'hypothèse où cette couche venait à être remplacée ou éliminée, il faudrait considérer une formulation modifiée, sans solvant, en utilisant la résine comme diluant réactif. Toutefois dans ce cas, la viscosité ainsi que l'ensemble du procédé en seraient modifiés.

ii. Vieillessement en utilisation continue

La compatibilité au court terme a donc été vérifiée dans l'étude précédente, mais celle au long terme doit également être explorée. Comme vu dans le chapitre I, certaines dégradations sont catalysées par la mise en fonctionnement des OLEDs et peuvent conduire à des défaillances sous la forme de points noirs ou de dysfonctionnement global.

▪ Mécanismes

Lors des tests de durée de vie, l'ensemble de la surface est allumé en continu, on parle de « mode cathode ». Seulement, ce n'est pas représentatif du fonctionnement fractionné en mode vidéo des displays OLED, le vieillissement est donc surestimé. Il est considéré que le mode cathode continu

sollicite 5 fois plus la structure que l'affichage vidéo réel². En pratique, les structures OLED pour l'affichage présentent des durées de vie bien supérieures aux applications pour l'éclairage. La sollicitation n'est pas continue, ce qui permet de ménager les structures et la luminance d'utilisation est également en général plus faible.

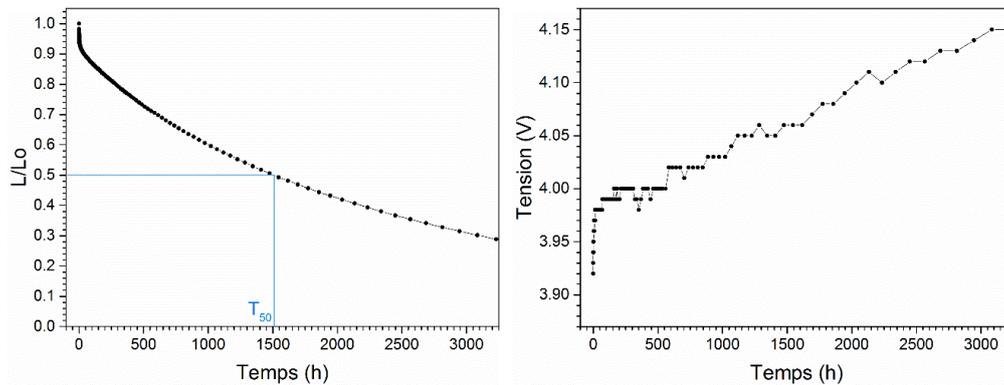


Figure IV-6 : Données de vieillissement en courant constant (10 mA) d'une OLED fabriquée au CEA-LETI.

La décroissance de la luminance au cours du temps a fait l'objet de nombreux modèles. L'équation la plus communément utilisée repose sur l'exponentielle décroissante (*Strech Exponential Decay*) décrite comme suit³ :

$$\frac{L}{L_0} = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_L}\right)^{\beta_L}\right] \quad \text{et} \quad \frac{V}{V_0} = \exp\left[\left(\frac{t}{\tau_V}\right)^{\beta_V}\right] ; \beta_x \in [0 ; 1] \quad \text{Eq. IV-1}$$

Avec (L, V) et (L₀, V₀) les couples luminance-tension respectivement mesurés à l'instant t et à l'instant initial. Les paramètres τ et β permettent d'exprimer la décroissance de la courbe. Il a été démontré par Fery *et al.*^{4,5} que le paramètre τ diminue avec l'augmentation de la luminance initiale alors que le paramètre β est constant pour une structure donnée, ce qui réduit finalement le modèle à une unique variable. Il est donc possible de corrélérer la durée de vie à la luminance initiale ou à la tension initiale et d'extrapoler le résultat obtenu à partir d'un seul courant de fonctionnement.

Dans le cas pratique, une simple exponentielle décroissante n'est souvent pas suffisante pour décrire la courbe expérimentale, c'est par exemple le cas de l'OLED présenté en Figure IV-6. On observe généralement une première dégradation rapide pendant les premières heures de fonctionnement, correspondant ici à 5-7 % de la luminance initiale. Ces mécanismes ne sont pas bien expliqués et proviennent probablement du fait que l'OLED n'est pas tout à fait stabilisée après fabrication. Pour contrer cet effet, les industriels procèdent à une technique appelée « burn in », consistant à faire vieillir un temps les dispositifs avant commercialisation. Cette méthode permet de faire un premier tri sur les composants présentant des défaillances initiales, mais aussi de stabiliser la dérive en tension. Par ailleurs, un composant non stabilisé risque de garder une image résiduelle provenant du vieillissement différentiel de certains pixels. À l'œil, une variation commence à devenir visible à partir de 3 % de différence de luminance⁶. Il est important de considérer ou non le burn-in pour la mesure de durée de vie des OLEDs. Dans le cas de l'exemple présenté ici, le temps de demi-vie est « augmenté » de 200 heures, soit environ +10 % après un burn-in de seulement une heure. Dans la suite de cette étude, les courbes de durée de vie seront modélisées avec une double exponentielle décroissante, la première modélisant le burn-in et la seconde considérée comme représentative de la durée de vie au long terme.

$$\frac{L}{L_0} = A \cdot \exp(-\alpha \cdot t) + B \cdot \exp(-\beta \cdot t) \tag{Eq. IV-2}$$

L'évolution de la luminance initiale peut être qualifiée à un pourcentage précis de diminution, par la suite nous utiliserons le temps de demi-vie (T_{50}), correspondant à une réduction de 50 %. La relation reliant les durées de vie de deux dispositifs A et B de même structure et vieilles suivant deux luminances initiales différentes (L_0^A et L_0^B) a également été proposée par de nombreux auteurs ⁷, en définissant n comme le facteur d'accélération propre à la structure. Cependant cette équation est discutée par certains auteurs et doit être considérée sur une plage de luminance initiale restreinte ². Elle s'exprime comme suit :

$$T_{50} \cdot (L_0)^n = cst \quad \text{soit} \quad \frac{T_{50}\{\text{Luminance initiale } L_0^A\}}{T_{50}\{\text{Luminance initiale } L_0^B\}} = \left(\frac{L_0^B}{L_0^A}\right)^n \tag{Eq. IV-3}$$

▪ **Conditions de test**

Les essais ont été réalisés sur des supports de tests de type Tema_B, soit des OLED monochromes bleues fabriquées au CEA-LETI. L'objectif de cette étude est de comparer différentes structures avec et sans la présence du revêtement CP2, afin d'évaluer l'impact de ce dernier. Les conditions d'essais résumées dans le Tableau IV-2 furent testées, en considérant des niveaux d'encapsulations simples ou contenant la structure barrière tricouche SHB. Par ailleurs, chaque condition est également testée sur les OLEDs de type plane (Q1) ou reproduisant la topographie des microécrans (Q2) (Figure I-25).

Structure de test	Tema_B : bleue	Tema_B : bleue
Niveau d'encapsulation	<p>ALD ± revêtement CP2</p>	<p>SHB ± revêtement CP2</p>

Tableau IV-2 : Nature des supports de tests pour les essais de vieillissement en fonctionnement continu.

L'ensemble des échantillons est testé en fonctionnement constant avec une alimentation commune de 10 mA, donnant une tension de commande initiale de $4,2 \pm 0,1$ V. En pratique, la surface active des OLEDs (Q2) structurées est deux fois inférieure aux OLEDs planes (Q1), par conséquent la densité de courant ($A.m^{-2}$) et la luminance ($Cd.m^{-2}$) diffèrent suivant ces deux conditions. Les échantillons ont été mesurés en conditions réelles jusqu'à 300 heures puis les données expérimentales ont été extrapolées en appliquant la double exponentielle décroissante (Eq. IV-2) afin de déterminer le temps de demi-vie (T_{50}).

▪ **Résultats et discussions**

L'évolution de la luminance et de la tension lors du vieillissement en courant constant sont conformes aux prédictions. Sur les OLEDs planes comme sur les pixelisées, aucune influence de l'architecture d'encapsulation n'est notable ; les puces vieillissent toute au même rythme (Figure IV-7), en conservant un courant constant de 10 mA. Le point de fonctionnement initial en tension et en luminance varie en fonction des puces, dû aux inhomogénéités des supports de test, les puces étudiées sont toutefois issues du même substrat.

Comme vu précédemment, une simple exponentielle ne suffit pas à décrire l'évolution des courbes due à la dégradation rapide prenant place lors de la première dizaine d'heures. L'incertitude de mesure concernant le point de fonctionnement initial ainsi que la première dégradation rendent difficile la

détermination du temps de demi-vie (T_{50}). Afin de ne prendre en compte que la décroissance au long terme, ce temps sera par la suite extrapolé à partir de la modélisation vue (Eq. IV-2).

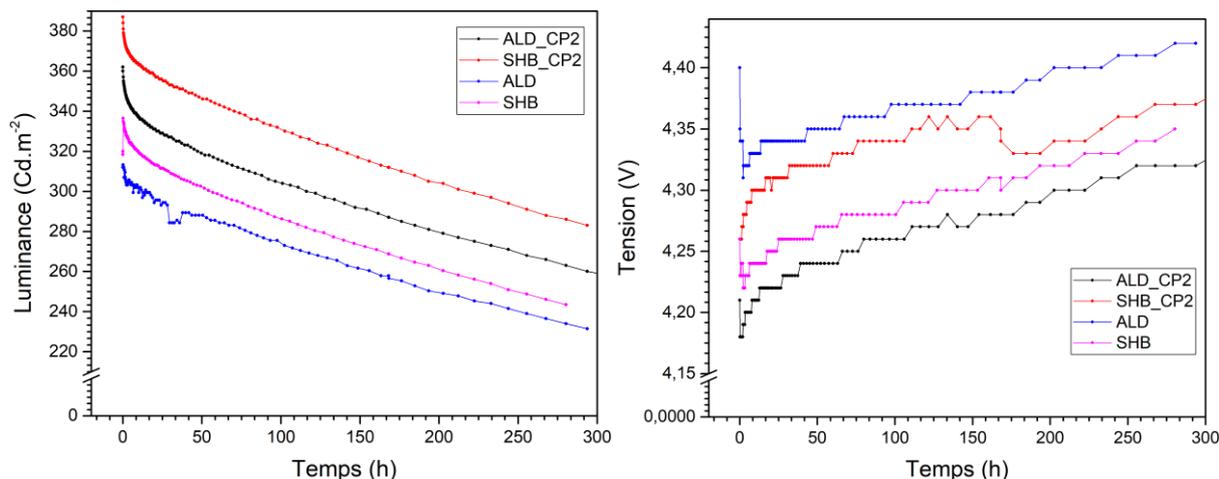


Figure IV-7 : Données de vieillissement en courant constant (10 mA) des OLEDs de test de type Q2 en fonction de l'architecture d'encapsulation.

Niveau d'encapsulation	Structure OLED Q1		Structure OLED Q2	
	Sans CP2	Avec CP2	Sans CP2	Avec CP2
ALD	1191 ± 50	1169 ± 50	710 ± 20	704 ± 20
SHB	1114 ± 50	1327 ± 50	717 ± 20	709 ± 20

Tableau IV-3 : Temps de demi-vie des OLEDs de test en fonction de l'architecture d'encapsulation. Reproductibilité sur 2 échantillons par conditions.

Il apparaît clairement que l'ajout d'une couche de matériau CP2 en surface des dispositifs n'est pas impactant sur la durée de vie des OLEDs sous-jacentes (Tableau IV-3). Aucune défaillance critique globale n'est observable. Par ailleurs aucun point noir n'est apparu sur la surface émissive, ce qui démontre la qualité de l'architecture d'encapsulation en condition ambiante.

▪ **Bilan**

La dernière couche alumine déposée par ALD en surface du dispositif OLED sépare de manière effective le dispositif des revêtements complémentaires et l'effet est visible au court comme au long terme. Cette couche barrière bloque toute infiltration lors du procédé de dépôt et la migration de toute espèce pouvant provenir du matériau, comme des traces d'eau ou de solvant résiduelles.

L'évolution des OLEDs ainsi encapsulée est similaire à l'évolution naturelle de la structure OLED en fonctionnement dans une atmosphère inerte. L'ajout de la couche de CP2 ne crée pas, à priori, de dégradation additionnelle.

iii. Extraction de lumière et couleur

Les études précédentes ont permis de conclure sur l'absence de dégradations créée par le matériau CP2 et son procédé de dépôt sur les dispositifs OLEDs. Il est cependant à noter que nous travaillons sur des OLEDs à émission par le haut, dont la lumière doit traverser les couches d'encapsulation travaillées dans cette partie. Pour rappel, l'ajout ou la modification des couches d'encapsulation peut avoir un effet sur l'extraction de lumière en influençant directement les causes de pertes lumineuses : l'effet de cavité, l'effet plasmon, l'absorption et les modes guidés.

▪ **Conditions de test**

Dans cette étude, le revêtement CP2 fut déposé à une épaisseur de 4,5 μm sur des OLEDs blanches de type Tema_A, tirant légèrement vers le vert, et sur des OLEDs vertes de type Tema_B à différentes épaisseurs ⁱ. Les caractéristiques électrooptiques ont été mesurées avant et après dépôt puis comparées.

▪ **Résultats et discussion**

L'émission de lumière par les molécules organiques de l'OLED est initialement cohérente, c'est-à-dire que l'onde peut interagir avec elle-même après réflexion en interne aux interfaces entre les matériaux. Si l'onde et la réflexion sont en phase alors l'interférence est constructive, si elles sont en opposition, alors l'interférence est destructive. Plus la distance de parcours entre deux réflexions augmente et moins il y a de chance pour que les ondes se superposent parfaitement. Dans ce cas, la lumière ne peut plus interagir avec elle-même, l'émission devient en partie puis totalement incohérente.

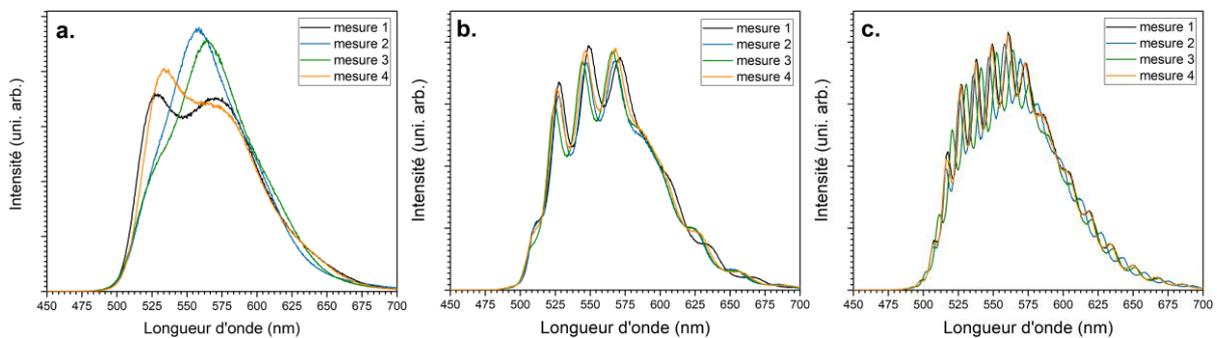


Figure IV-8 : Spectre d'émission d'une OLED top-émission verte recouverte d'un revêtement CP2 à une épaisseur de (a) 1,3 μm , (b) 5,1 μm et (c) 10 μm .

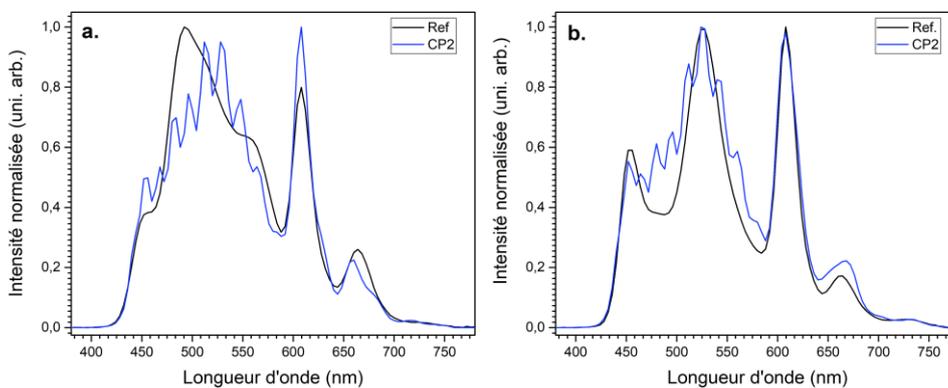


Figure IV-9 : Spectre d'émission d'OLED top-émission blanches de référence comparées aux OLED recouvertes d'un revêtement CP2 d'épaisseur de 4,5 μm pour (a) une structure plane Q1 et (b) une structure pixelisée Q2.

Dans la structure d'encapsulation en couche fine, le matériau CP2 est la première couche à avoir une épaisseur dépassant le micromètre. Au sein des systèmes d'encapsulation complets, la lumière traverse également l'architecture de passivation tricouche, dont l'épaisseur totale est plus fine. Le revêtement a donc un impact non négligeable sur la perte de cohérence de l'émission de l'OLED, et ce phénomène est directement lié à son épaisseur (Figure IV-8). Plus l'épaisseur de la couche augmente et plus la période des interférences diminue, ce phénomène est lié à l'effet de cavité de la couche elle-même, placée entre l'alumine ($n=1,7$) et l'air ($n=1$). Elles sont cependant toujours visibles jusqu'à une

ⁱ TEMA : plaques de test intermédiaires ($\varnothing=200\text{mm}$). TEMA_A fabrication Microoled portant 270 écrans, TEMA_B fabrication CEA-LETI portant 135 écrans.

épaisseur de 10 μm , la lumière ne devient donc pas totalement incohérente. Pour une épaisseur de 1 μm (Figure IV-8. a), l'inhomogénéité du revêtement a été évaluée de l'ordre de la dizaine de nanomètres, mais l'impact sur le spectre d'émission est d'autant plus exacerbé. La modification du spectre d'émission de l'OLED par la couche CP2 va donc dépendre de l'épaisseur de cette dernière, de son homogénéité et de la longueur d'onde d'émission initiale elle-même.

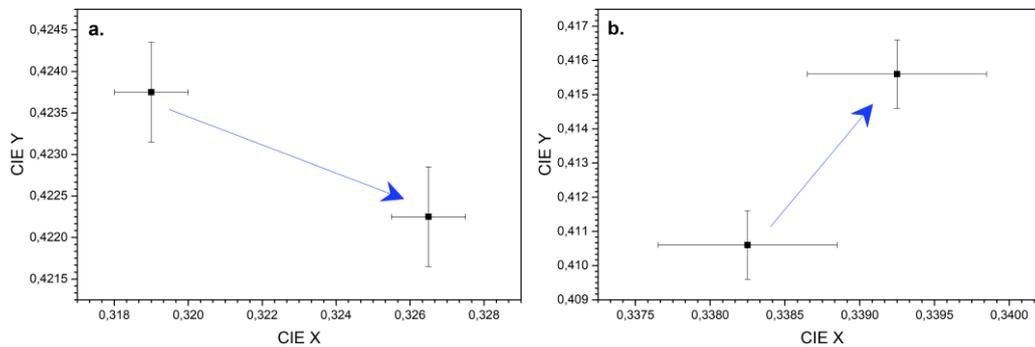


Figure IV-10 : Évolution des coordonnées CIE des OLEDs blanches recouvertes de 4,5 μm de revêtement CP2 pour (a) une structure plane Q1 et (b) une structure pixelisée Q2.

Dans le cas des OLEDs blanches, le spectre d'émission est bien entendu également impacté (Figure IV-9). Toutefois, bien que le spectre initial diffère en fonction des structures Q1 et Q2, le spectre final après le dépôt du CP2 est très proche pour les deux conditions.

La qualité de l'émission blanche peut-être définie suivant trois paramètres : le CIE caractérisant en coordonnées x-y la pureté de la couleur, le CRI correspondant à l'indice de rendu des couleurs en fonction de l'environnement et le CTT catégorisant la température de la lumière, froide et bleue ou chaude et rouge. Étant donné son influence sur le spectre d'émission, le revêtement CP2 impacte également le point couleur (Figure IV-10), et provoque un décalage vers le rouge. À l'œil, l'évolution de la couleur est cependant fine et non détectable.

Il est à noter que cette observation est effectuée sur une OLED monochrome blanche. Dans la structure finale, la présence des pixels de résine colorées filtre et interfère sur le spectre d'émission avant que la lumière ne traverse le revêtement.

▪ Bilan :

L'ajout du revêtement CP2 pour une épaisseur supérieure au micromètre provoque un effet interférentiel de la lumière émise par la structure OLED, initialement réduite par la traversée de l'architecture d'encapsulation tricouche, et génère des interférences dépendant de son épaisseur. Le spectre d'émission de l'OLED s'en retrouve modifié ainsi que le point couleur. Toutefois, ces changements ne semblent pas observables à l'œil.

iv. Contraste et qualité de l'image

La dernière étape de cette étude consiste à appliquer notre solution de revêtement sur un microécran de test, ici un écran Maryland (Chap. I.1.5.1) jaune permettant d'atteindre une haute luminance. Dans cette partie, l'objectif est de comparer les trois possibilités d'encapsulation et de protection : la structure SHB simple, la structure SHB cumulée au revêtement CP2 et enfin la structure SHB cumulée à un capot de verre épais collé sur la surface de l'OLED.

Le ratio de contraste (CR) est défini comme le ratio de la luminance d'une émission de teinte blanche sur la luminance d'une émission de teinte noire. Contrairement aux dispositifs LCD, les

systèmes OLED ne sont pas rétroéclairés, ce qui permet d’obtenir des valeurs de ratio de contraste très élevées, le noir correspondant à un véritable état éteint et non à un pixel filtré. La mesure de contraste en mode statique s’effectue en affichant et mesurant de manière simultanée les luminances des teintes noires et des teintes blanches sur l’écran. Il est également possible de faire la mesure en mode dynamique, en changeant l’image lors de la mesure. Cependant, le temps doit être pris en compte ce qui complique la manipulation.

▪ **Conditions de test**

Échantillon	SHB	SHB_CP	SHB_capot de verre ⁱ
Empilement	Tricouche barrière (< 1 µm)	Tricouche barrière (< 1 µm) recouvert de 4,5 µm de CP2	Tricouche barrière (< 1 µm) recouvert de 100 µm de colle et d’un capot de verre de 700 µm

Tableau IV-4 : Nature des échantillons Maryland testés pour l’étude du contraste et de la qualité image.

La qualité d’une image est un paramètre assez subjectif et très dépendant de l’observateur ainsi que des conditions d’observations. Pour cette étude, des photographies de motifs affichés sur les microécrans seront effectuées au travers d’un microscope optique. Par la suite, nous effectuerons la mesure de contraste en mode statique en suivant la méthode ANSI (*American National Standard Institute*) qui consiste à afficher un motif noir et blanc normé (Figure IV-11). Cette méthode est plus proche de la réalité que la méthode FOFO (*Full On/Full Off*), car en pratique, les images affichées mélangent des segments de teinte variable qui peuvent s’influencer entre eux. Chaque point du motif est mesuré et le ratio est effectué entre la moyenne des luminances noires et blanches.

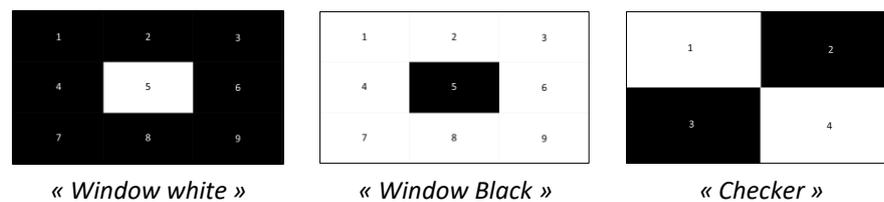


Figure IV-11 : Motifs de mesure de ratio de contraste : méthode ANSI.

▪ **Résultats et discussion**

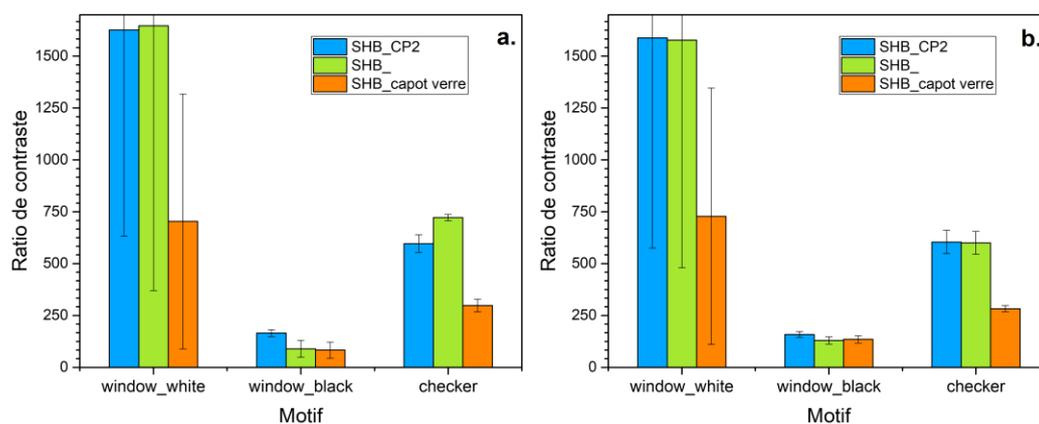


Figure IV-12 : Mesure des ratios de contrastes par la méthode ANSI en fonction de la nature du motif et du packaging du microécran OLED, pour une luminance blanche de (a) 1100 Cd.m⁻² et (b) 6000 Cd.m⁻².

ⁱ Il est à noter que l’empilement comportant le capot de verre est significativement différent de la technologie actuelle utilisée par l’entreprise Microoled. Les phénomènes sont similaires, mais il s’agit ici d’un essai comparatif.

L'impact de l'épaisseur du capot de verre est particulièrement notable sur les mesures du ratio de contraste ; quel que soit le motif affiché, la valeur est bien inférieure aux solutions monolithiques de plus faible épaisseur (Figure IV-12). Ce résultat est principalement dû aux modes de lumières guidés dans l'épaisseur de la colle et du verre, provoquant une forte dispersion de la lumière à forte luminance. De plus, la solution utilisant le capot de verre multiplie les interfaces de matériaux et d'indices optiques variables entre l'OLED, la colle, le verre et l'air, ce qui multiplie les phénomènes de réflexion interne. En termes de contraste les résultats des puces comprenant la structure SHB simple et ceux des puces comprenant la SHB cumulée au revêtement CP2 sont similaires. Le ratio de contraste est en particulier élevé pour le motif blanc sur fond noir. L'influence du CP2, si elle existe, est trop faible pour être mesurée.

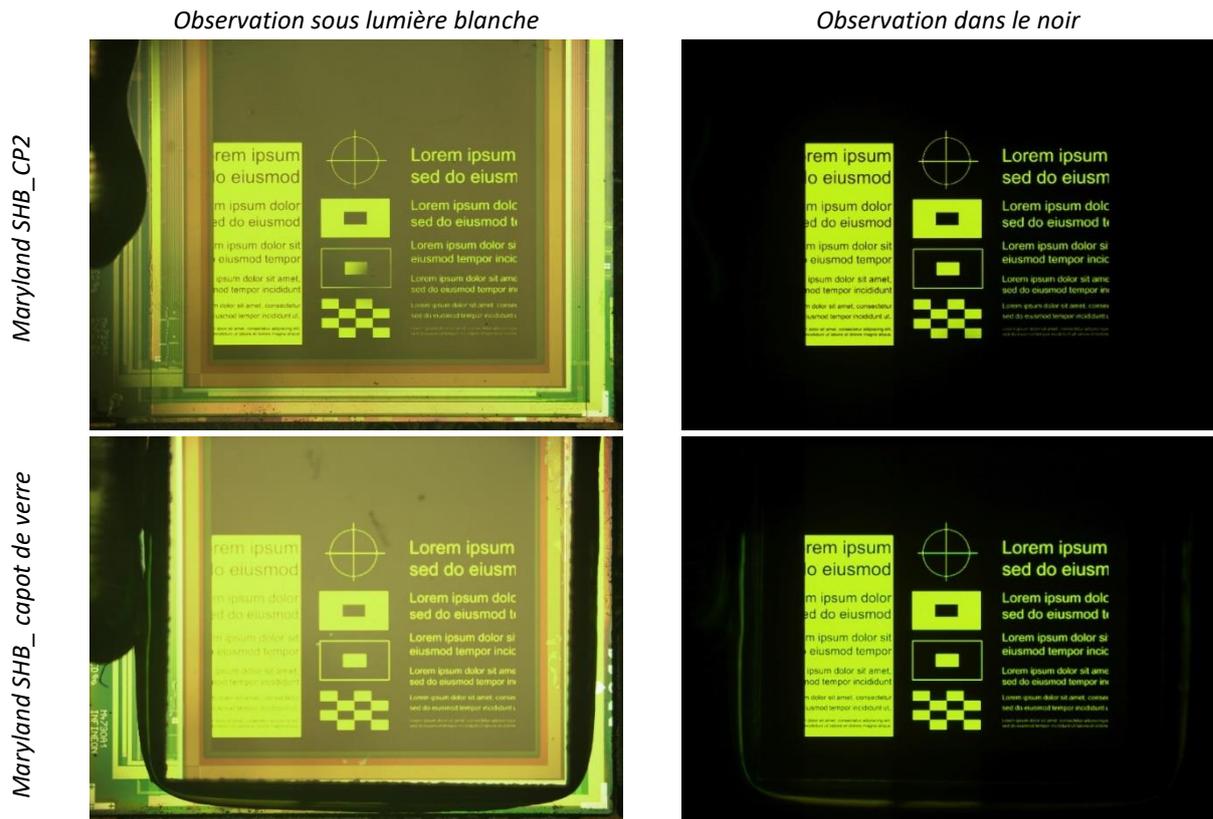


Figure IV-13 : Observation au microscope optique des échantillons Maryland émettant à 6000 Cd.m².

L'impact du capot de verre et plus particulièrement du joint de colle est également notable en termes de qualité de l'image (Figure IV-13). Dans le noir complet, la portion de lumière guidée sur les bords du dispositif est notable et pollue la vision de l'observateur. Sous lumière blanche, l'image apparaît également atténuée. L'utilisation de l'encapsulation monolithique fine, ici l'échantillon montré comprend l'épaisseur de CP2, permet de complètement supprimer les effets de bords lumineux. La qualité d'observation en environnement lumineux est également améliorée.

▪ **Bilan**

Le remplacement de la solution de protection classique, le capot de verre collé, par une couche de protection mécanique monolithique fine, permet de significativement augmenter le ratio de contraste des microécrans. La qualité d'observation de l'image affichée est également augmentée, en particulier dans le noir, car la pollution lumineuse provenant des modes guidés sur les bords est supprimée.

Ce résultat est cependant lié à la diminution de l'épaisseur et à la réduction du nombre d'interfaces et non aux caractéristiques intrinsèques du matériau CP2. Toutefois ce matériau reste convenable, car il possède un indice optique de 1,48, intermédiaire entre l'OLED (~1,7) et l'air (1), ce qui ne défavorise pas l'extraction. Cette solution permet d'apporter une protection mécanique sur la surface du dispositif tout en conservant la qualité de l'image initiale.

v. Conclusion

Le premier niveau d'attente quant à l'intégration d'un nouveau matériau dans l'architecture du packaging est l'absence de dégradation créée par ce dernier sur le système. Ce résultat a été qualifié sur les contacts dans la partie précédente et a également été vérifié sur l'OLED elle-même dans cette partie. Les caractérisations électrooptiques effectuées sur des OLED, stockées en milieu ambiant, montrent une absence de défaillance au court et au long terme. Ce résultat est dû à la dernière couche d'encapsulation alumine déposée par ALD, protégeant le système lors du procédé de dépôt. Une fois condensé et stabilisé, le matériau étant par ailleurs stable en condition ambiante, aucune source de défaillance n'est constatée.

L'ajout d'une nouvelle couche de matériau en surface des OLEDs à émission par le haut modifie fatalement les propriétés électrooptiques du dispositif. Le revêtement CP2 influe sur le spectre d'émission en provoquant une perte de cohérence de la lumière issue de l'OLED. Ce phénomène impacte également faiblement le point couleur, bien que rien ne soit observable à l'œil.

L'impact principal de l'utilisation d'une couche de protection fine, en comparaison de la solution épaisse que représente le capot de verre, est l'augmentation significative du contraste et de la qualité image. La diminution de l'épaisseur globale de l'encapsulation ainsi que la réduction du nombre d'interfaces limitent la propagation de la lumière par modes guidés dans l'épaisseur et améliore donc les propriétés optiques globales.

IV.2.3 Conclusion : intégration d'un nouveau matériau dans le packaging OLED

Les matériaux composites, tels que décrits dans le chapitre II, présentent un certain nombre de caractéristiques, inhérentes à leurs formulations, et pouvant impacter les dispositifs OLED ; la présence de solvant et de traces d'eau issus de la catalyse du procédé sol-gel, la présence d'un photo-initiateur coloré dans la gamme visible et enfin la présence de domaine de silice. L'objectif de cette première partie de chapitre était d'évaluer la compatibilité des deux gammes de composite avec l'application, et d'identifier les sources de défaillances et les actions correctives à mener le cas échéant.

Dans un premier temps, la stabilité des revêtements condensés fut évaluée en stockage en conditions ambiantes et en conditions de chaleur humide. Le CP1 s'est avéré en partie instable au cours du temps, évoluant rapidement en tension et allant jusqu'à la rupture du revêtement en condition climatique. Ce résultats, dû à la morphologie du matériau contenant des domaines de silice insuffisamment condensés, ne rend pas envisageable l'utilisation de ce matériau sur les substrats OLEDs. Les actions correctives pouvant être menées concernent la formulation elle-même ; augmentation du taux organique et diminution du nombre de silanols. Or, ces solutions, bien qu'elles soient envisageables se font au détriment des propriétés de résistance mécaniques globales ; la gamme de formulation CP1 a donc été mise de côté. Le CP2 s'est révélé bien plus stable que la

première formulation, bien qu'évoluant également faiblement en tension lors du stockage. Toutefois, ce phénomène étant limité et les caractérisations répondant à nos attentes, aucune modification de la formulation n'a été menée sur ce composite.

Par la suite, malgré la présence importante de charges de silice dans le CP2, ce matériau a été démontré comme parfaitement compatible avec le procédé de photolithographie usuel. Les contacts de l'OLED sont ainsi aisément accessibles et aucun impact du procédé sur la qualité de l'adhésion des fils n'a été observé.

De plus, les dispositifs OLEDs recouverts ou non du revêtement CP2 ont été testés en termes de caractéristiques électrooptiques. Malgré la présence de solvants et de traces d'eau dans la formulation liquide, la compatibilité du matériau CP2 avec l'OLED elle-même a été validée au court et au long terme en conditions ambiantes. Ce résultat est dû à la dernière couche d'encapsulation alumine déposée par ALD, indispensable pour isoler l'OLED lors du procédé. Malgré la présence d'eau, la formulation CP2 est de pH neutre, ainsi elle ne dégrade pas la couche alumine, qui est par ailleurs insensible aux solvants alcools.

Enfin, le matériau CP2 a été appliqué sur des OLEDs monochromes blanches et des microécrans OLED fonctionnels. L'ajout d'un nouveau matériau sur des épaisseurs de travail de l'ordre du micromètre modifie légèrement le spectre d'émission, toutefois l'impact sur le point couleur final s'est avéré faible. Le résultat principal réside dans la conservation du contraste et de la qualité image initiaux de l'OLED, malgré l'ajout d'une protection mécanique. Contrairement au capot de verre, l'épaisseur très réduite limite au maximum les effets de perte optiques par guidages dans l'épaisseur.

IV.3 ÉTUDE DE L'ARCHITECTURE DE PASSIVATION

Cette partie vise à étudier de manière plus approfondie les propriétés barrières au gaz des matériaux et des architectures de passivation développées dans le cadre de ce projet. La stabilité environnementale du composite CP2 a été abordée au début de ce chapitre, ce matériau a été jugé suffisamment stable et compatible avec l'application.

L'objectif de l'étude proposée ici est d'évaluer et de développer une architecture multicouche barrière intégrant le composite CP2 et permettant d'atteindre les requis barrières au gaz sur OLED. Afin de quantifier et de comprendre l'évolution du flux de perméation au gaz, des méthodes de caractérisation intermédiaires seront proposées, basées sur la perméation hélium et vapeur d'eau.

IV.3.1 Outils expérimentaux

Il existe plusieurs méthodes permettant de caractériser le flux de perméation d'une espèce traversant une membrane. La sensibilité de la méthode varie, ainsi que les contraintes technologiques⁸.

i. Méthodes cumulatives

Les méthodes gravimétriques consistent à mesurer le gain ou la perte de masse d'un échantillon. On peut notamment citer la méthode de la « *wet cup* » pour laquelle une masse d'eau est isolée par la membrane ; la masse d'eau évaporée est monitorée au cours du temps⁹. À l'inverse, d'autres méthodes utilisent un desséchant isolé par la membrane d'une atmosphère saturée en eau, l'augmentation en masse est également suivie au cours du temps. Toutefois, ces méthodes sont peu précises et non adaptées aux moyennes et hautes barrières.

Toujours pour l'eau, le « *calcium-test* » consiste à placer une couche fine de calcium anhydre en aval de la membrane¹⁰. Au cours de l'exposition, le calcium change de blanc à gris sous l'effet de l'hydratation. Les propriétés de conduction électrique de la couche varient également. Ces deux paramètres peuvent être tracés au cours du temps et reliés à la vitesse de perméation. Ces méthodes sont un peu plus sensibles que la mesure de la masse, mais ne sont pas adaptées à toutes les architectures barrières notamment à cause du gonflement du calcium pendant son hydratation.

Nous avons vu dans le premier chapitre que les matériaux constitutifs des structures OLEDs sont sensibles à l'eau et à l'oxygène. Les détériorations effectuées par ces espèces sont rapidement visibles sous la forme de points noirs dans la surface émissive, dus à la rupture du contact électrique et aux dégradations des matériaux. La durée d'apparition et la vitesse de propagation des points noirs peut donc également constituer une mesure du flux de perméation. Au CEA-LETI, cette méthode a pu être appliquée sur des OLEDs simplifiées à un simple film fluorescent encapsulé¹¹, mais dans cette étude nous l'appliquerons au dispositif complet. Les substrats OLEDs seront stockés en environnement chaud et humide à 60 °C et 90 % HR afin d'amplifier le phénomène de dégradation. La qualité de l'architecture de passivation sera caractérisée en termes d'apparition des points noirs sur la surface émissive lors du fonctionnement électrique.

ii. Méthode de mesure du flux de gaz

Pour un gaz, de manière générale, les méthodes les plus fines sont basées sur la mesure du flux⁸. La membrane est placée entre deux chambres d'atmosphère contrôlée. En amont de l'échantillon, le gaz étudié est apporté sur la surface dans des conditions de températures et de pression données. En

aval, la chambre est maintenue sous vide ou bien sous un flux de gaz inerte. Le flux du gaz étudié traversant la membrane est mesuré en aval de l'échantillon par mesure spectroscopique (masse, coulométrie, UV, etc.). Cette méthode est bien plus fine et permet une mesure automatique et continue de l'évolution des échantillons.

▪ Perméation d'un gaz à travers un matériau uniforme

Le transport d'un gaz à travers une membrane uniforme est décrit par la première loi de Fick ¹² définie en 1855 par analogie avec la loi de conduction de la chaleur de Fourier et concerne principalement les matériaux polymères amorphes. En considérant (C) la concentration molaire de l'aire de section (x) traversée par le perméat, le flux de matière (J) s'exprime en quantité de matière par unité de surface et de temps suivant l'équation suivante :

$$J(t) = -D \cdot \left(\frac{\partial C(t)}{\partial x} \right) \quad \text{Éq. IV-4}$$

Dans les systèmes sans défauts, mais non homogènes, le coefficient de diffusion dépend de la concentration et peut varier dans le volume. Pour simplifier, nous pouvons considérer une perméation suivant une seule orientation, en x. Cette équation est connue comme la seconde loi de diffusion de Fick. Le flux exprimant la quantité de matière traversant en fonction du temps (t), l'équation précédente peut-être dérivée et exprimée comme suit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad \text{soit} \quad \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad \text{Éq. IV-5}$$

Par la suite, il fut démontré que la perméation à travers une membrane est proportionnelle au produit du coefficient de solubilité et du coefficient de diffusion. La dissolution d'un gaz dans un matériau fut exprimée en analogie avec la loi d'Henry exprimant la solubilité, pour laquelle la concentration est directement proportionnelle avec la pression partielle (p) de l'espèce à l'interface.

$$C = p \cdot S \quad \text{Éq. IV-6}$$

En pratique, le flux ne s'établit pas directement et passe par un régime transitoire avant de se stabiliser en régime permanent (J_{∞}) (Figure IV-14). Quand l'évolution est stable, la première loi de Fick peut être intégrée sur l'épaisseur (e) de la membrane depuis (A) la face amont et (B) la face en aval. En considérant que ni le coefficient de solubilité (S), ni le coefficient de diffusion (D) ne sont impactés par la concentration, alors le flux en régime permanent s'exprime suivant l'expression suivante :

$$J_{\infty}(t) = D \cdot \frac{C_A - C_B}{e} = D \cdot S \cdot \frac{p_A - p_B}{e} = P \cdot \frac{\Delta p}{e} = \text{Tr} = [\text{constante}] \quad \text{Éq. IV-7}$$

En connaissant l'épaisseur de la membrane ainsi que les conditions de pression et de concentration de part et d'autre, il est possible de remonter à la valeur de la perméabilité et des coefficients de diffusion et de solubilité. Cependant, la détermination de la valeur de flux permanent peut être imprécise.

L'étude du régime transitoire ne nécessite pas d'obtenir une valeur fixe du flux à l'infini, mais repose sur la modélisation de la courbe en régime permanent. Lors du régime transitoire, la concentration en perméat varie dans l'épaisseur au cours du temps. Pour cette méthode ^{13,14}, on considère ici trois hypothèses : la concentration en aval est constante [$C(0, t) = C_A = C_0$], les espèces sont en permanence balayées en aval [$C(e, t) = C_B = 0$] et, à l'origine, la concentration dans la membrane est nulle [$C(x, 0) = 0$]. Dans le cas où, pour un coefficient de diffusion assumé comme constant, alors la quantité cumulée (Qt) de perméat traversant la membrane au cours du temps s'exprime comme suit :

$$\frac{Qt(t)}{e \cdot C_A} = \frac{D \cdot t}{e^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \cdot \sum_1^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \cdot \exp\left(\frac{-D \cdot n^2 \cdot \pi^2 \cdot t}{e^2}\right) \quad \text{Éq. IV-8}$$

En régime permanent, quand le temps tend vers l'infini, l'équation devient linéaire :

$$Qt_{\infty}(t) = \frac{D \cdot C_A}{e} \cdot \left(t - \frac{e^2}{6 \cdot D}\right) = Tr \cdot \left(t - \frac{e^2}{6 \cdot D}\right) \quad \text{Éq. IV-9}$$

L'extrapolation de cette droite (Figure IV-14) à $Qt=0$ permet d'obtenir (T_L), le « time-lag », temps caractéristique lié au coefficient de diffusion par la relation suivante :

$$D = \frac{e^2}{6 \cdot T_L} \quad \text{Éq. IV-10}$$

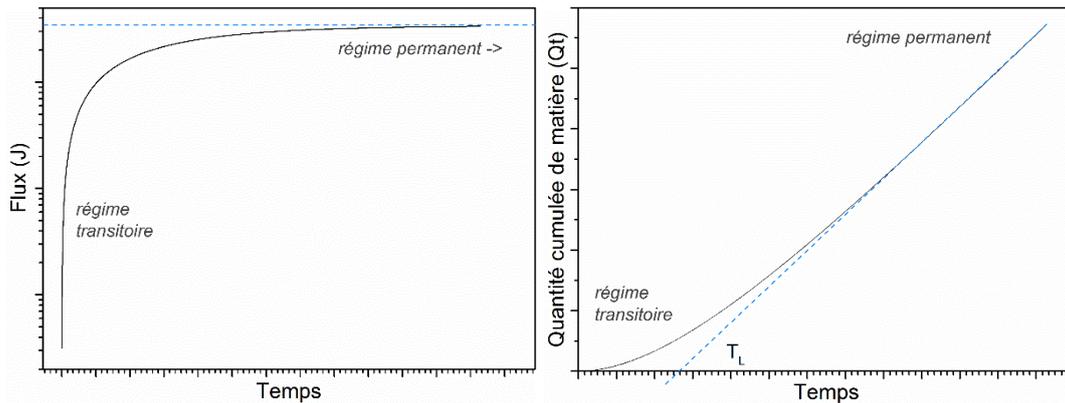


Figure IV-14 : Évolution (à gauche) du flux de perméation et (à droite) de la quantité de matière de perméant cumulée en fonction du temps de mesure.

■ Perméation d'un gaz à travers une couche mince inorganique

Comme vu dans le chapitre I, pour les matériaux inorganiques les mécanismes changent, car la solubilité des espèces est extrêmement limitée ; la perméation à travers les défauts de structure ou de dépôt des couches devient donc le phénomène prépondérant. Les couches inorganiques en dépôt mince permettent d'obtenir d'excellentes barrières au gaz. En fonction du matériau, une épaisseur optimale peut être observée au-delà de laquelle les propriétés barrières se perdent avec l'augmentation du nombre de défauts de structure liée à l'épaisseur du dépôt. Pour cette épaisseur optimale, la perméation résiduelle au gaz est principalement due aux défauts liés au dépôt : contamination particulaire, rugosité du substrat, etc.

Da Silva Sobrinho *et al.*¹⁵ proposèrent un modèle basé sur la densité et la géométrie des défauts dans une couche inorganique déposée sur un substrat polymère. Ce modèle ne considère pas les défauts intrinsèques des matériaux, mais ceux créés lors du dépôt, et reprend les trois hypothèses de l'étude du régime transitoire. Soit (q) la quantité de matière traversant la surface d'épaisseur (e) et d'aire (A) au long du temps (t), alors l'expression du flux et l'équation en régime permanent (Éq. IV-7) peut être remaniée telle que :

$$J(t) = \frac{q}{t \cdot A} = D \cdot \frac{C_A - C_B}{e} \quad \text{soit} \quad \frac{q}{t} = A \cdot D \cdot \frac{C_A}{e} \quad \text{Éq. IV-11}$$

Le modèle considère le dépôt comme une couche perforée par des défauts circulaires uniformes de rayon (R_0) et d'aire (A_H) (Figure IV-15). En traversant la couche polymère, la quantité de matière initiale (q_H) se sépare en deux ; la quantité (q_L) traversant perpendiculairement suivant la longueur (L) et la quantité (q_C) diffusant au-delà du cylindre d'aire (A_C) sur la longueur (L_C).

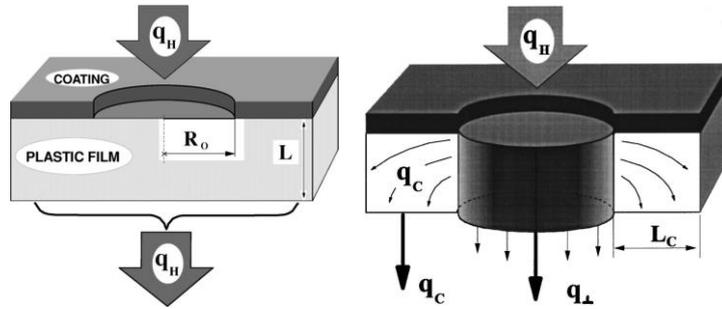


Figure IV-15 : Représentation schématique de la diffusion à travers un unique défaut suivant le modèle de Da Silva Sobrinho et al. ¹⁵.

La quantité de matière totale (q_h) traversant le défaut s'exprime donc tel que :

$$\frac{q_H}{t} = \frac{q_c}{t} + \frac{q_L}{t} = D \cdot A_c \cdot \frac{C_c}{L_c} + D \cdot A_H \cdot \frac{C_0}{L} \quad \text{Éq. IV-12}$$

Les auteurs expriment ensuite l'hypothèse que la force motrice de la diffusion dans le polymère, c'est-à-dire la concentration par unité de surface (C_x/L_x), est uniforme et identique dans toutes les directions. Par ailleurs, les aires peuvent être exprimées en fonction du diamètre du défaut (R_0). En extrapolant l'équation à (N) défauts circulaires identiques, on obtient donc :

$$J(t) = N \cdot \frac{q_H}{t \cdot A} = N \cdot \left[D \cdot (2 \cdot \pi \cdot R_0 \cdot L) \cdot \frac{C_0}{L} + D \cdot (\pi \cdot R_0^2) \cdot \frac{C_0}{L} \right] = N \cdot D \cdot \pi \cdot C_0 \cdot \left(2R_0 + \frac{R_0^2}{L} \right) \quad \text{Éq. IV-13}$$

En conclusion, le flux de matière au travers d'une couche inorganique mince est effectivement dépendant du nombre et de la taille des défauts. Ce modèle illustre particulièrement l'influence des bords des défauts, qui doivent être pris en compte au risque de sous-estimer les phénomènes.

▪ Évolution du matériau au cours du temps

Les modèles proposés précédemment expriment l'hypothèse que le gaz perméant ne modifie pas le système. Or, en pratique, les matériaux interagissent souvent avec le flux, notamment avec l'eau qui provoque parfois des changements chimiques ou morphologiques. La mesure de perméation dérivée des hypothèses précédentes peut être questionnable. L'évolution du coefficient de diffusion au cours du temps est généralement modélisée comme suit :

$$D(t) = D_0 \cdot \exp(\beta \cdot C(t)) \quad \text{Éq. IV-14}$$

Dans cette équation, β est une constante et D_0 correspond à la valeur du coefficient D quand la concentration tend vers zéro. Ces valeurs peuvent être déterminées à partir d'une série d'expérimentation.

▪ Perméation au travers des structures multicouches

Dans cette étude, nous travaillons sur des revêtements en couche fine d'une épaisseur de l'ordre de quelques micromètres. Par conséquent, il est nécessaire d'utiliser un support de test, ici des substrats PET de caractéristiques connues.

Pour (N) couches polymériques dont l'empilement est considéré comme idéal, les taux de transmission, issus du calcul du flux en régime permanent (Eq IV-7 et Eq-IV-9), sont modélisés comme des résistances en série :

$$\frac{1}{Tr_{total}} = \frac{1}{Tr_{substrat}} + \sum_1^n \frac{1}{Tr_{polymère}} \quad \text{Éq. IV-15}$$

Le modèle se complique pour la perméation au travers des multicouches organique-inorganiques, car le phénomène est principalement contrôlé par les couches inorganiques, donc par la taille et la densité des défauts. Ces deux paramètres sont les critères critiques à contrôler pour améliorer les performances des couches uniques comme des multi-barrières.

Le découplage des défauts par l'utilisation des couches polymères d'interface permet de significativement augmenter le chemin de diffusion ; ce paramètre augmente principalement le *time-lag* de la structure et peu le flux en régime continu. D'après les travaux de Graff *et al.*¹⁴, le mécanisme de protection barrière de ces structures ne repose pas sur la diminution du flux en régime permanent, mais sur la durée augmentée du régime transitoire. Ils estiment cependant que le régime transitoire s'établit pour cette structure en termes d'années. Suivant leurs observations, il est impossible d'obtenir un flux à l'équilibre inférieur à 10^{-4} g.m⁻².jour⁻¹ à partir des structures multi-barrières classiques. Toutefois, il est possible d'augmenter les propriétés barrières en jouant sur le coefficient de diffusion et la solubilité des interfaces polymères. Les modèles suggèrent qu'une faible épaisseur d'interface rend le système plus performant, dans la limite du recouvrement des défauts et en obtenant toujours une surface lisse pour la croissance des couches inorganiques suivantes.

Les modèles en série peuvent également être appliqués en connaissant les paramètres intrinsèques de chaque couche. Toutefois, dans cette étude nous ne pouvons pas garantir que la croissance des couches ALD sera identique, quelle que soit la couche précédente. Par la suite, nous introduirons donc la notion de BIF (*Barrier Improvement Factor*) afin de comparer les architectures.

$$BIF = \frac{Tr_{substrat}}{Tr_{multibarrière}} \quad \text{Éq. IV-16}$$

Il est à noter que le BIF est exprimé et ne peut être comparé entre différents échantillons qu'au regard d'un substrat donné qui sera précisé dans la suite de l'étude.

iii. Matériaux et méthodes

Dans ce chapitre, nous mettrons en œuvres et comparerons trois méthodes de caractérisations des propriétés barrières ; deux basées sur la mesure du flux de perméation des architectures d'encapsulation déposées sur membrane PET, et la dernière le vieillissement climatique des circuits OLED.

▪ Méthode cumulative

Les échantillons étudiés en conditions climatiques (60 °C, 90 %HR) sur OLED furent préparés sur les supports de test Tema_B monochrome vert et Tema_A monochrome blanc. Pour ces études, les substrats silicium ne sont pas découpés. Les plaques sont placées dans l'étuve chaude à 60 °C, à hygrométrie ambiante avant l'initialisation de la remontée en humidité (~3 %HR/min).

Après le temps de stockage défini, l'alimentation en vapeur d'eau ainsi que la température sont coupées et le substrat est récupéré après redescente en conditions ambiantes (~1 °C/min et ~3 %HR/min).

▪ Méthode de mesure du flux

Ces manipulations ont été réalisées en partenariat avec la branche CEA-LITEN, et en particulier le laboratoire d'étude du photovoltaïque organique, présent sur le centre de l'INES (Institut National de l'Énergie Solaire) au Bourget-du-Lac, ayant permis l'accès aux équipements de caractérisation.

La perméation aux gaz fut premièrement caractérisée à partir de l'hélium (HeTR, *Helium Transmission rate*), car ce gaz inerte permet, du fait de sa taille, une mesure rapide, reproductible et sans endommagement des substrats. Par la suite, certains échantillons sélectionnés furent étudiés en mesure eau (WVTR, *Water Vapor Transmission rate*) à partir de vapeur d'eau lourde 99 % D₂O. La mesure HeTR est effectuée à 38 °C et 0 %HR. L'utilisation d'isotopes pour la détection permet de s'affranchir de la contamination atmosphérique ambiante.

Les équipements utilisés sont des perméamètres manuels développés à façon par le laboratoire ¹⁶. La face aval de l'échantillon est placée sous vide et la face amont est soumise à une pression donnée de gaz, relevée pour chaque mesure et intervenant dans les calculs. Le flux de gaz perméant au travers de la membrane est quantifié par un spectromètre de masse (MKS E-Vision+). La réponse électrique du détecteur liée au flux d'ion est proportionnelle au flux de gaz perméant ; l'équipement est ainsi calibré à partir d'une référence PET de propriétés connues.

Les échantillons étudiés en perméation furent fabriqués suivant les procédés classiques de dépôt sur des substrats PET cosmoshine® de 50 µm, grade A4300 et de surfaces traitées et lisses pour favoriser l'adhésion de revêtements en couche mince. Les équipements sont calibrés à partir d'une membrane de PET de propriétés connues.

▪ **Matériaux et structures**

Les matériaux (Tableau IV-5) composant les architectures de passivations (Tableau IV-6) étudiées sont détaillés ci-dessous

Matériaux	Composition
ALD	Couche mince alumine déposée par ALD <30 nm.
R1	Résine photosensible positive organique, phénol formaldéhyde, usuelle en microélectronique. Polymère peu hydrophile, amorphe, non réticulé.
R _{CP2}	Résine photosensible négative, mélange de précurseurs acrylates utilisés dans le CP2, formulation témoin sans silice. Polymère peu hydrophile, amorphe, réticulé.
CP2	Composite photosensible négatif N° 2, nanoparticules de silice fonctionnalisées acrylate en mélange avec des précurseurs polymères acrylates. Composite détaillé dans les sections précédentes.

Tableau IV-5 : Nature des matériaux utilisés dans l'étude des propriétés barrières au gaz.

	Notation	Architecture	Nom de développement
Monocouche	M0	ALD [25 nm]	
	M1	R1 [10 µm]	
	M2	R_{CP2} [10 µm]	
	M3	CP2 [10 µm] R_{CP2} [10 µm]	
Bicouche	B1	ALD [25 nm] _ R1 [5 µm]	
	B2	ALD [25 nm] _ CP2 [5 µm]	
	B3	ALD [25 nm] _ R_{CP2} [5 µm]	
Tricouche	T1	ALD [25 nm] _ R1 [1 µm] _ ALD [25 nm]	« SHB »
	T2	ALD [25 nm] _ CP2 [1 µm] _ ALD [25 nm]	« COMETS »
Multi-couche	S1	ALD [25 nm] _ R1 [1 µm] _ ALD [25 nm] _ CP2 [5 µm]	« SHB_Cocoon »
	S2	ALD [25 nm] _ CP2 [1 µm] _ ALD [25 nm] _ CP2 [5 µm]	« COMETS_Cocoon »

Tableau IV-6 : Architecture des structures d'encapsulation utilisés dans l'étude des propriétés barrières au gaz.

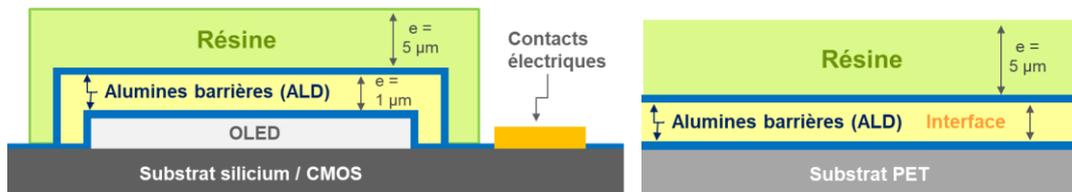


Figure IV-16 : Représentation schématique des structures d'encapsulation multicouches déposées sur substrat OLED et sur substrat PET pour les essais de perméations au gaz.

L'objectif premier de ce projet de thèse est d'intégrer le matériau composite en surface, en tant que protection et passivation (structure Cocoon) tel qu'étudié dans le point précédent. Un système bicouche n'est cependant pas suffisant pour passer efficacement les dispositifs OLED. La solution initiale d'encapsulation (SHB), développée au CEA-LETI, repose sur l'utilisation de deux couches alumines séparées par une couche d'interface organique¹⁷ (Chapitre I-5.1). Au vu des résultats précédents sur les matériaux développés dans cette étude, une seconde voie a par la suite été envisagée : l'utilisation du composite CP2 en tant que couche d'interface (COMETS).

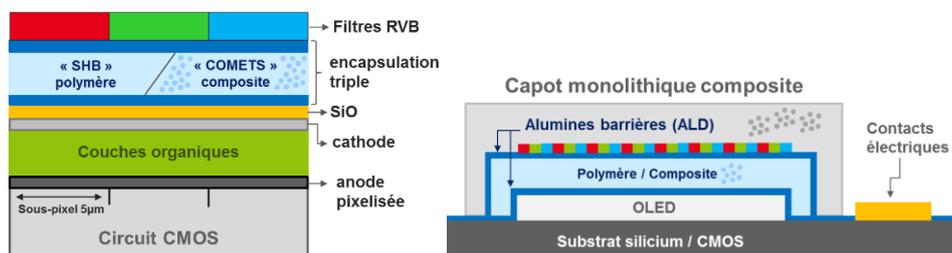


Figure IV-17 : Représentation schématique de la protection monolithique composite (Cocoon) cumulée à l'architecture tricouche barrière, simple (SHB) ou composite (COMETS).

Il est à noter que la solution complète d'encapsulation et de protection mécanique initialement développée intègre également un capot de verre ainsi qu'un joint de colle permettant de le sceller sur la surface du dispositif (Figure IV-18), cette étape est assurée par notre partenaire Microoled. D'après leurs précédentes études, l'influence sur les propriétés barrières au gaz du capot de verre est négligeable en comparaison de l'impact de la structure d'encapsulation en couches minces, et ce dernier n'est pas usuellement intégré dans l'étude d'un grand nombre de puces.

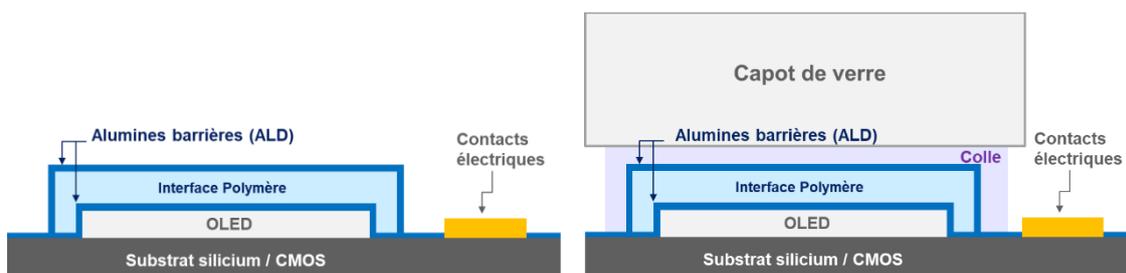


Figure IV-18 : Représentation schématique de l'architectures d'encapsulation multicouche « SHB » simple et complétée par un capot de verre.

Pour des raisons de coût, de praticité et de pertinence, les dispositifs OLED étudiés en conditions climatiques ne comprendront donc pas le capot de verre. La structure de référence « capot de verre » sera donc étudiée sous la forme de la structure tricouche simple « SHB ».

IV.3.2 Caractérisation par perméation au flux gazeux : hélium

Pour commencer cette étude, nous choisissons l'hélium comme perméant. Cette mesure, rapide et reproductible permet une bonne évaluation des structures.

i. Qualité barrière intrinsèque du matériau composite CP2

Pour des raisons de simplicité de mise en œuvre, le choix de la formulation composite CP2 s'est porté sur un matériau contenant des inclusions sphériques, ne nécessitant pas d'orientation spécifique lors du dépôt. En pratique, d'un point de vue des propriétés barrières, cette configuration n'est pas optimale et est théoriquement moins performante que les systèmes intégrant des objets de haut facteur de forme, comme les nano-plaquelettes bien orientées¹⁸. Nous avons cependant vu dans le chapitre I que la qualité barrière d'un composite dépend également d'autres paramètres portant sur la matrice organique.

▪ Conditions de test

Dans cette étude, les revêtements étudiés sont déposés sur les substrats PET de test à une épaisseur de 10 μm . La mesure du flux de perméation au gaz est une méthode fine, particulièrement adaptée pour les membranes moyennes et hautes barrières. Malheureusement, pour ces échantillons de faibles capacités barrières, le flux en régime permanent s'établit trop rapidement pour évaluer le *time-lag* du matériau et donc les coefficients de diffusion et de solubilité.

▪ Résultats et discussion

Le revêtement composite CP2 est comparé aux résines organiques de référence (Figure IV-19, Tableau IV-7). On observe que le HeTR de la structure M3 utilisant le composite CP2 est inférieur aux valeurs des matériaux organiques, et en particulier aux valeurs de la structure M2 basée sur la résine R_{CP2}, son équivalent organique sans les charges de silice. Pour cette formulation en particulier, l'ajout des inclusions de silice permet donc de diminuer le flux de gaz Hélium en régime permanent.

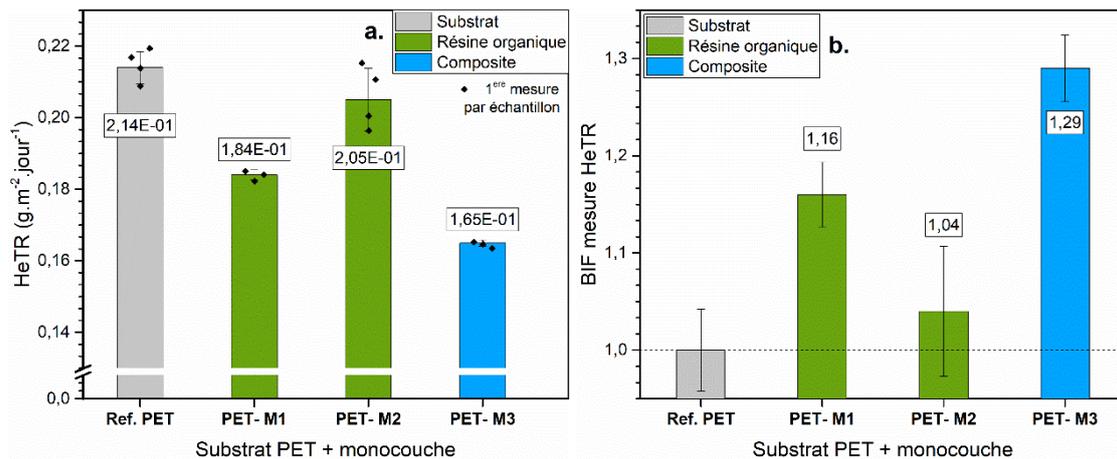


Figure IV-19 : a) Propriétés barrières en flux Hélium des échantillons bicouches PET (50 μm) recouvert des résines organiques et composites testées (10 μm), et b) BIF des structures au regard du substrat.

Empilement		HeTR [total] (g.m ⁻² .jour ⁻¹)	BIF hélium sur PET
Ref. PET		0,214 \pm 5.10 ⁻³	1
PET- M1	R1 [10 μm]	0,184 \pm 2,10 ⁻³	1,16 \pm 0,03
PET- M2	R _{CP2} [10 μm]	0,205 \pm 9,10 ⁻³	1,04 \pm 0,07
PET- M3	CP2 [10 μm]	0,165 \pm 9,10 ⁻⁴	1,30 \pm 0,03

Tableau IV-7 : Propriétés barrières en flux Hélium des échantillons bicouches PET-résine.

Les valeurs HeTR des supports de tests se différencient peu de celles du substrat de référence ; l'incertitude expérimentale est estimée trop importante pour extraire précisément les valeurs de perméabilité des matériaux seuls. L'épaisseur de 10 μm est la limite atteignable sur nos équipements de dépôts, en considérant la viscosité de ces vernis. Il eût été possible de diminuer le HeTR en augmentant l'épaisseur par un dépôt multicouche. L'expérience montre cependant que, dans nos conditions expérimentales, l'épaisseur et l'homogénéité du dépôt sont difficilement contrôlables, et la mouillabilité du vernis évolue également fortement. Par conséquent, nous choisissons de ne pas appliquer cette méthode.

Les deux résines organiques ne possèdent pas les mêmes propriétés barrières, ce qui est dû à leurs différences de nature chimique. Toutefois, les valeurs HeTR hélium de la couche M2 mesurées dans cette étude sont élevées et dispersées. Cette disparité est possiblement due à une sous-estimation de l'épaisseur, une désolvatation insuffisante, ou à une mauvaise réticulation des précurseurs polymères. En considérant l'aspect statistique, avec un risque d'erreur de 5 %, l'échantillon PET-R_{CP2} n'est pas significativement distinct de la référence PET ($p\text{-value}^i = 0,066$).

D'après les valeurs théoriques pour le matériau poly(acrylate) données dans la littérature¹⁹, le BIF ($P_{\text{composite}}/P_{\text{résine}}$) apporté ici par les charges de silice évoluerait autour de 1,5-2. Cette valeur serait cohérente avec les données sur les nanocomposites compilées par Wolf *et al.*¹⁸. En effet, pour des inclusions de forme isodimensionnelle, la perméabilité relative évolue peu en fonction du volume de charge intégré au composite et, dans 45 % des cas, le BIF des inclusions ne dépasse pas un facteur 2.

Malgré tout, les propriétés barrières de ces matériaux sont légèrement faibles pour ces épaisseurs. A titre comparatif, un BIF hélium supérieur à 2 a été obtenu sur des substrats et équipements similaires, pour un dépôt de polysilazane d'une épaisseur de 250 nm¹⁶. Dans l'étude de la formulation, l'optimisation de la matrice organique a été peu évaluée contrairement au procédé sol-gel. Il est fortement probable que ce paramètre soit ajustable et présente une certaine marge d'amélioration. Ce souci n'est toutefois pas prioritaire, car, dans le système multicouche, l'influence du matériau d'interface reste faible.

▪ Bilan

L'inclusion de charges de silice sphériques dans la résine organique, tel qu'effectué pour le matériau CP2, impacte positivement les propriétés barrières au gaz hélium : le flux en régime permanent est diminué. La perméabilité du composite est également plus faible que celle de la résine organique pure et surtout que celle de la résine organique classiquement utilisée en microélectronique.

ⁱ La valeur de p ($p\text{-value}$) est utilisée dans les tests statistiques permettant de rejeter ou non une hypothèse nulle H_0 , par exemple que les moyennes de deux populations de données soient identiques ($H_0 : X_1 - X_2 = 0$). Pour un seuil de significativité α donné, on rejette H_0 si $p \leq \alpha$. Plus la valeur de p est petite, et plus la probabilité de rejeter à tort l'hypothèse H_0 est faible, la valeur limite de 5 % est souvent utilisée.

ii. Passivation et protection mécanique des couches ALD

L'encapsulation des systèmes OLED requiert des niveaux barrières bien supérieurs et, dans notre cas, cette fonction est assurée par des couches d'alumine déposées par ALD. Théoriquement, dans le système bicouche en série ALD-résine, les propriétés barrières intrinsèques inférieures de la résine de surface impactent peu les propriétés globales. Toutefois, la couche ALD, de quelques dizaines de nanomètres, ne présente aucune résistance mécanique et est donc fortement sensible aux dégradations par frottement et aux contaminations provenant du milieu ambiant. Cette couche adsorbe également l'humidité ambiante lors du stockage^{20,21}, ce qui diminue les propriétés barrières globales. L'ajout d'une couche de passivation permet d'agir sur ces deux phénomènes.

▪ Conditions de test

Les échantillons préparés pour l'étude des propriétés barrières en bicouche sont également déposés sur substrat PET ; le dépôt ALD possédant une température de travail suffisamment basse pour ne pas impacter le support. Dans cette étude, les résines sont ici déposées à une épaisseur de 5 μm , l'épaisseur de travail classique sur OLED, et sans aucun vieillissement du dépôt ALD à l'ambiante.

Le BIF, pour rappel le *Barrier Improvement Factor*, des échantillons est calculé sur la base d'un substrat similaire, en retranchant les propriétés de ce dernier. Dans la suite, nous l'exprimerons au regard des couches PET et PET-ALD.

Trois échantillons sont caractérisés pour chaque condition. L'évolution dans le temps est évaluée en effectuant au moins trois mesures supplémentaires à la suite. Une légère augmentation de la valeur du HeTR peut être observée sur les échantillons bicouche ($\Delta \approx 2.10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$). À l'inverse, la référence PET ainsi que l'échantillon PET-ALD sont considérés comme stables pendant l'enchaînement des mesures ($\Delta \leq 10^{-7} \text{ g.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$). Il donc est probable que les dépôts de résine évoluent pendant la mesure. Ce phénomène peut provenir d'une désolvatation du dépôt, forcée par le flux hélium et la mesure sous vide, ou bien d'un faible endommagement mécanique créant des chemins de perméation favorisés dans la couche.

▪ Résultats et discussion

L'ajout d'une couche d'alumine déposée par ALD dans l'empilement permet de diminuer significativement le flux hélium en régime permanent, en comparaison de l'étude précédente (Figure IV-20, Tableau IV-8). Cependant, cette fois, le mécanisme n'est pas basé sur les propriétés barrières intrinsèques des revêtements ; dans l'empilement bicouche en série, le flux est principalement contrôlé par la couche ALD moins perméable et, par extension, au nombre de défauts dans cette couche. L'ajout de la résine et du composite sur le substrat PET-ALD permet de diminuer le flux de perméation en hélium, ce qui signifie que les matériaux et les procédés associés n'ont pas d'impact négatif sur la qualité de la couche barrière ALD ; ce résultat rejoint nos précédentes observations sur substrat OLED.

Par ailleurs, l'impact de la couche de surface est caractéristique de l'effet de passivation de l'ALD qui a précédemment été observé dans la littérature²²⁻²⁴ ; dans ce cas, le revêtement isole la couche alumine de la reprise en humidité et des dégradations en condition ambiante lors du stockage. L'ajout de la résine organique R₁ diminue peu la valeur du HeTR ; les populations de valeur sont proches, toutefois, avec un risque d'erreur de 5 %, les deux échantillons sont significativement distincts (p-value = 7.10^{-3}). La diminution du HeTR est encore améliorée avec l'utilisation du matériau composite CP2 en comparaison de la résine inorganique seule (p-value = 5.10^{-9}).

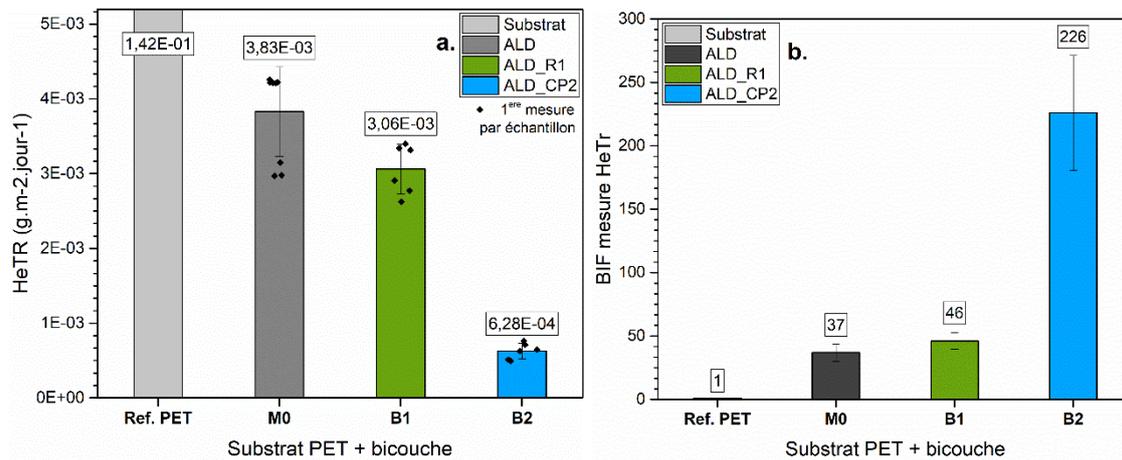


Figure IV-20 : a) Propriétés barrières en flux Hélium des échantillons tricouche, PET (50 µm) recouvert d’un dépôt ALD (<30 nm) et des résines testées (5 µm), et b) BIF des structures au regard du substrat.

Empilement		HeTR [total] (g.m ⁻² .jour ⁻¹)	BIF sur PET	BIF sur PET-ALD	Angle de contact à l’eau (°)
PET ⁱ		(1,42 ± 0,04) 10 ⁻¹	1	.	.
PET- M0	ALD [25 nm]	(3,8 ± 0,6) 10 ⁻³	37 ± 7	1	94,1 ± 0,5
PET- B1	ALD [25 nm] _ R1 [5 µm]	(3,1 ± 0,3) 10 ⁻³	46 ± 7	1,3 ± 0,3	96 ± 1
PET- B2	ALD [25 nm] _ CP2 [5 µm]	(6,3 ± 1) 10 ⁻⁴	226 ± 45	6 ± 2	105 ± 0,6

Tableau IV-8 : Propriétés barrières en flux Hélium des systèmes tricouche PET-ALD-résine.

Certaines de ces études mettent en avant le côté hydrophobe de la résine pour expliquer les différences de passivation entre plusieurs revêtements. Ces observations se recoupent avec les propriétés de nos matériaux (Tableau IV-8), mais ne suffisent pas à expliquer la diminution globale du flux en régime permanent. Nous supposons donc que les propriétés supérieures du système intégrant le composite ne sont pas seulement dues aux différences chimiques du matériau, mais aussi à l’amélioration des propriétés mécaniques de surface protégeant la couche ALD barrière lors du stockage, de la manipulation et de la mise en place dans l’équipement de mesure. En considérant que la taille de l’échantillon est suffisamment représentative, on remarque que les valeurs de l’échantillon PET-ALD-CP2 sont bien plus regroupées que celles du PET-ALD qui est non protégé mécaniquement.

▪ Bilan

Les résultats de l’intégration du dépôt ALD dans l’empilement sont encourageants ; le BIF est significativement augmenté. Aucune dégradation notable du dépôt ALD par l’ajout des résines n’est observée et le flux en régime permanent est diminué. Dans un système en série, le dernier résultat est attribué non pas aux propriétés intrinsèques du composite CP2, mais à l’effet de passivation envers l’humidité ambiante cumulée avec la protection mécanique de surface.

ⁱ La valeur HeTR du PET présentée ici varie légèrement de l’étude précédente. Les échantillons ont été effectués à partir de PET de même grade, mais provenant de lots distincts et également mesurés sur deux équipements de mesures différents. Dans cette étude, seul le BIF est un indicateur absolu sur l’évolution des propriétés barrières, car il intègre les variations du substrat de référence.

iii. Intégration du composite dans l'architecture multicouche

Dans cette partie, nous allons considérer l'empilement multi barrière complet (Figure IV-17)

▪ Conditions de test

Comme vu précédemment, les multicouches sont déposés sur substrat PET. Entre deux étapes, le substrat est conservé dès que possible en atmosphère inerte dans une boîte à gant pour éviter toute adsorption d'humidité ; les dépôts des matériaux organique et composite ont toutefois lieu en condition ambiante. En tant que couche d'interface, et afin de les comparer, le CP2 dans la tricouche (T2, COMETS) est déposé à la même épaisseur que la résine organique R1 dans la tricouche (T1, SHB) ($< 1 \mu\text{m}$). La croissance de la seconde couche ALD est effectuée dans les mêmes conditions de temps et de température, quelle que soit la couche sous-jacente. En tant que couche de surface (Cocoon), l'épaisseur du CP2 est conservée à $5 \mu\text{m}$.

▪ Résultats et discussion

Nous avons vu précédemment que dans le système bicouche ALD-résine, l'emploi du composite CP2 (B2) à la place de la résine organique (B1) en couche de passivation permet de diminuer le flux hélium en régime permanent. Ce résultat est attribué à la protection de la couche ALD contre l'humidité et les dégradations mécaniques (Figure IV-20, Tableau IV-8).

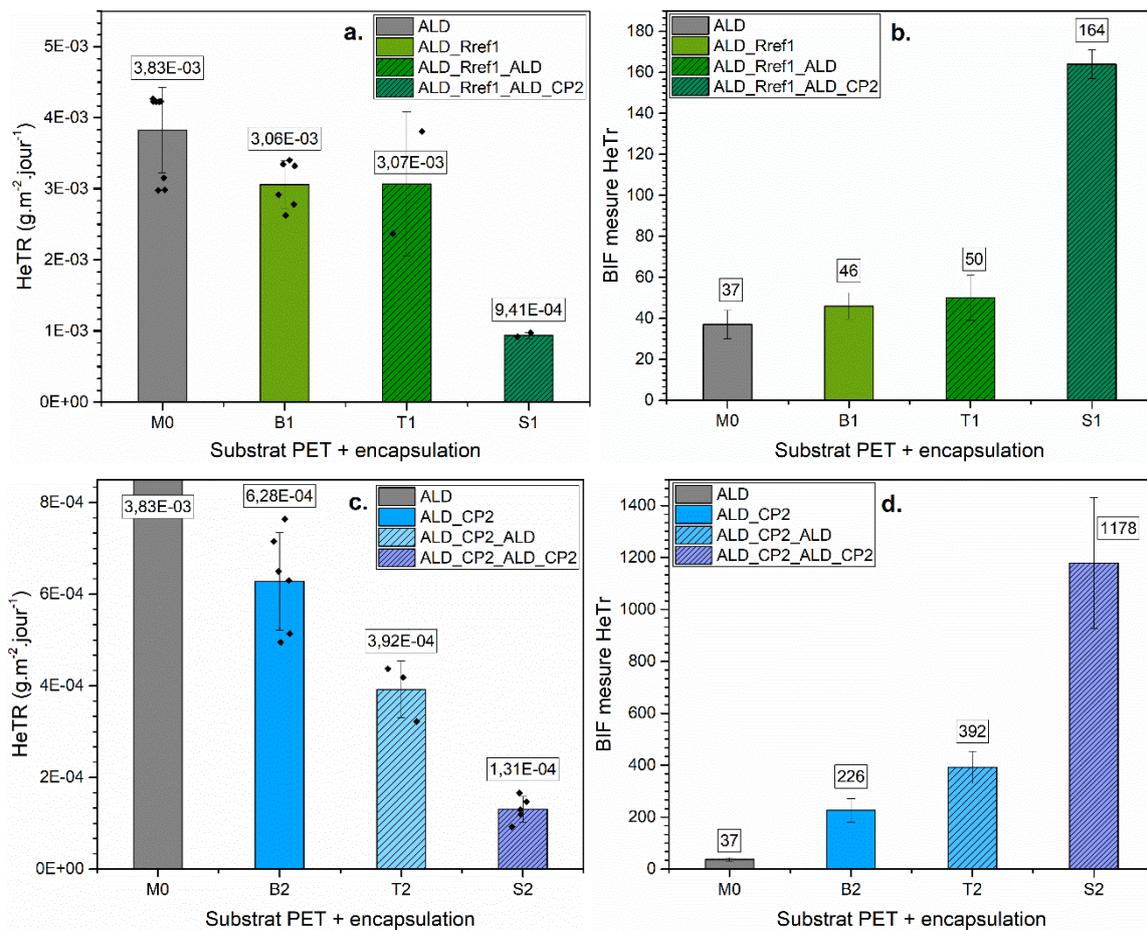


Figure IV-21 : Propriétés barrières en flux Hélium des échantillons PET (50 μm) recouvert des systèmes d'encapsulation multicouche simples et composites.

Empilement		HeTR [total] (g.m ⁻² .jour ⁻¹)	BIF sur PET	BIF sur PET-ALD
PET- M0	ALD [25 nm]	(3,8 ± 0,6) 10 ⁻³	37 ± 7	1
PET- B1	ALD [25 nm] _ R1 [5 μm]	(3,1 ± 0,3) 10 ⁻³	46 ± 7	1,3 ± 0,3
- T1	ALD [25 nm] _ R1 [1 μm] _ ALD [25 nm]	(3,1 ± 1) 10 ⁻³	50 ± 11	1,2 ± 0,6
- S1	ALD [25 nm] _ R1 [1 μm] _ ALD [25 nm] _ CP2 [5 μm]	(9,4 ± 0,4) 10 ⁻⁴	164 ± 7	4,1 ± 0,8
PET- B2	ALD [25 nm] _ CP2 [5 μm]	(6,3 ± 1) 10 ⁻⁴	226 ± 45	6 ± 2
- T2	ALD [25 nm] _ CP2 [1 μm] _ ALD [25 nm]	(3,92 ± 0,6) 10 ⁻⁴	392 ± 62	10 ± 3
- S2	ALD [25 nm] _ CP2 [1 μm] _ ALD [25 nm] _ CP2 [5 μm]	(1,3 ± 0,3) 10 ⁻⁴	1178 ± 252	29 ± 11

Tableau IV-9 : Propriétés barrières en flux hélium des systèmes multicouches.

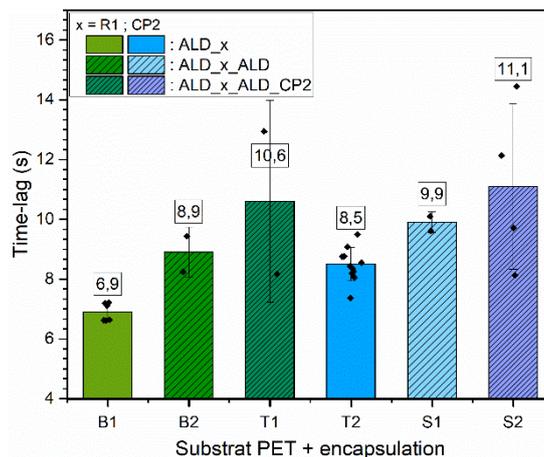


Figure IV-22 : Time-lag en flux Hélium des échantillons PET (50 μm) recouvert des systèmes d'encapsulation multicouche simples et composites.

Afin de s'affranchir des différences de propriétés barrières initiales liées à l'utilisation de la résine R1 ou du composite CP2 (Figure IV-21, Figure IV-22, Tableau IV-9), il est possible de comparer le BIF et l'augmentation du *time-lag* purement liés à l'ajout de couches supplémentaires ALD ou ALD-CP2 au-dessus de l'empilement.

Substrat	BIF ajout couche ALD	BIF ajout dyade ALD-CP2
PET	37 ± 7	226 ± 45
PET - ALD [25 nm] _ R1 [1 μm]	1,1 ± 0,3	3,3 ± 0,4
PET - ALD [25 nm] _ CP2 [1 μm]	1,6 ± 0,4	5,0 ± 1,3

Tableau IV-10 : Impact sur les propriétés barrières en flux hélium de l'ajout de couches ALD et ALD-CP2.

Il s'avère que, quelle que soit la suite de l'empilement, la valeur du BIF est légèrement plus élevée lors de l'utilisation du composite CP2 en tant que couche d'interface (Tableau IV-10). Les valeurs obtenues sont statistiquement significativement distinctes, la p-value est respectivement de 2,5.10⁻⁵ et de 3,4 10⁻⁵ pour l'ajout du dépôt ALD et de la dyade ALD-CP2. Les valeurs du *time-lag* sont très dispersées (Figure IV-22), toutefois, l'ajout successif de nouvelles couches à la structure (ALD, puis dyade ALD-CP2) permet de l'augmenter de manière statistiquement significative.

L'augmentation du BIF par l'utilisation du CP2 en tant que couche d'interface ne peut pas être attribuée à une différence de reprise en eau, ni de protection mécanique, car la position de la couche est interne et les conditions de surface sont identiques. Bien entendu, les échantillons ont été fabriqués et stockés dans les mêmes conditions. Toutefois, ce résultat peut s'expliquer par une différence de croissance du dépôt ALD en fonction de la nature de la couche sous-jacente²⁵. Cette hypothèse est corroborée par une précédente observation du dépôt ALD effectuée au CEA-LETI (Figure IV-23). Lorsque la résine organique R1 est utilisée comme sous-couche, le dépôt ALD N° 2 apparaît imparfait et granuleux, alors que le dépôt ALD N° 1, croissant sur le substrat silicium, est lisse

et homogène. Nous savons que le composite CP2 présente un taux de silice accru en surface et une très faible rugosité. Cette condition est donc hypothétiquement plus favorable à la croissance d'un dépôt ALD continu et peut expliquer les différences de BIF observées.

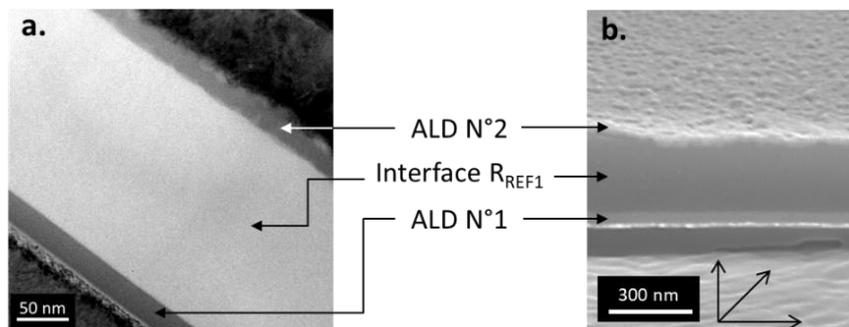


Figure IV-23 : Observation de l'encapsulation barrière SHB déposée sur substrat OLED au (a) TEM sur un échantillon lame mince et (b) au MEB suivant une vue de trois quarts.

Dans les deux cas, le BIF lié à l'ajout du second dépôt ALD est très faible, dépassant à peine l'unité (Tableau IV-10). Le time-lag augmente également peu (Figure IV-22). Ces résultats sont surprenants en considérant l'augmentation du BIF précédemment observée sur PET pour le premier dépôt ALD. L'épaisseur de la couche d'interface, quelle que soit sa nature, permet de découpler les défauts issus du premier dépôt. Il est toutefois possible que cette interface elle-même présente des aspérités gênant le second dépôt ALD. Les observations AFM, MEB et TEM ont permis d'observer la rugosité en quelques points précis, mais ne sont pas représentatives de l'ensemble de la surface. Une autre hypothèse concerne la porosité de surface des couches d'interface ; dans le cas de la présence de volumes morts dans le polymère ou le composite, le second dépôt ALD peut croître dans ces aspérités et perdre en qualité. Dans l'ensemble, l'ajout d'une nouvelle dyade barrière-composite présente un BIF plus faible qu'attendu, ces étapes vont toutefois dans le sens de la réduction du flux hélium en régime permanent.

Substrat		BIF ajout couche CP2 Cocoon
PET- M0	ALD [25 nm]	6 ± 2
PET- T1	ALD [25 nm] _ R1 [1 µm] _ ALD [25 nm]	3,3 ± 1,1
PET-T2	ALD [25 nm] _ CP2 [1 µm] _ ALD [25 nm]	3,3 ± 1,2

Tableau IV-11 : Impact de la protection Cocoon sur les propriétés barrières en flux hélium par l'ajout de 4,5 µm de matériau composite CP2 en surface.

Dans la limite de la précision expérimentale que nous pouvons atteindre, l'amélioration du BIF apporté par l'ajout d'une couche CP2 déposée sur une surface ALD semble similaire en fonction du substrat (Tableau IV-11) ; il est très probable que les différences de croissance du second dépôt ALD impactent peu l'interface avec le composite. Une augmentation du time-lag moyen est observable pour les architectures intégrant la couche Cocoon en surface (Figure IV-22). Il n'est toutefois pas possible de conclure, étant donné la dispersion des données et le manque de reproductibilité.

▪ Bilan

L'effet du matériau composite CP2 utilisé en tant que couche d'interface semble reposer sur plusieurs mécanismes liés aux dépôts ALD sous-jacents ou subjacents. Pour ces hypothèses, nous allons considérer que les substrats ne sont pas sollicités mécaniquement entre deux étapes de dépôt. Nous considérons également que les propriétés barrières intrinsèques des matériaux d'interface sont négligeables dans un empilement faisant intervenir des dépôts ALD haute barrière.

Dans l'empilement multicouche, les propriétés barrières au gaz globales sont principalement assurées par le premier dépôt ALD. L'ajout de couches supplémentaires permet de diminuer le flux,

mais de manière moins conséquente. Ce résultat est attribué aux difficultés de croissance du second dépôt ALD sur les couches d'interface utilisées, dues à la nature chimique de la surface ou à la densité du matériau. Nous avons vu dans cette étude que, considérant la croissance du second dépôt ALD, le matériau composite CP2 est au moins équivalent à la résine organique R1. Une légère augmentation du BIF est observable et significative, sans toutefois apporter une amélioration nette. En tant que couche sous-jacente, le CP2 constitue donc une bonne alternative.

Les structures complètes SHB et COMETS présentent une différence significative de flux hélium en régime permanent. Ce résultat est bien entendu en partie dû à l'augmentation du BIF détaillée au paragraphe précédent. Nous supposons toutefois également que l'utilisation du CP2 en tant que couche subjacente permet de limiter l'adsorption d'humidité et la dégradation du premier dépôt ALD, dans les temps d'attente, lors de la fabrication des architectures multicouche. Dans ce cas, la qualité du premier dépôt barrière est conservée, ce qui augmente les propriétés barrières générales de l'empilement.

IV.3.3 *Caractérisation par perméation au flux gazeux : vapeur d'eau*

La mesure de perméation au gaz en hélium est rapide et fiable, cependant, ce gaz est inerte et, contrairement à l'eau, ne réagit pas avec les matériaux considérés. Il est donc également nécessaire de tester l'empilement en conditions réelles avec la mesure de perméation en vapeur d'eau.

▪ **Conditions de test**

La mesure est effectuée avec un perméamètre manuel, l'échantillon est placé à 38 °C. En amont, la face comportant l'empilement multicouche est en contact direct avec l'atmosphère saturée 100 %HR. Pour rappel, la mesure utilise de la vapeur d'eau lourde 99 % D₂O, l'expérimentation n'est donc pas sensible à la présence initiale résiduelle d'humidité dans la structure de l'empilement. Du fait de la taille des molécules d'eau la mesure est plus longue, ce qui permet par ailleurs d'exploiter le *time-lag* des systèmes barrières étudiés.

▪ **Résultats et discussion**

Les valeurs du WVTR des empilements multicouches mesurés évoluent similairement aux valeurs du HeTR (Figure IV-24, Tableau IV-12) ; l'augmentation du nombre de couches barrières ALD, couplée à l'utilisation du composite CP2 en surface, permet de diminuer le flux gazeux en régime permanent et ainsi augmenter le BIF de manière significative. Les valeurs pour une couche ALD sont un peu élevée, celle décrites dans la littérature^{26,27} pouvant évoluer entre 10⁻³ et 10⁻⁵ g.m⁻².jour⁻¹. Nous attribuons ce résultat à l'influence du substrat sur la qualité du dépôt.

Le modèle de fit exponentiel s'ajuste bien aux courbes de données brutes, il est cependant important de noter que la mesure expérimentale a été stoppée avant la totale stabilisation du flux en régime permanent. Le WVTR ainsi extrapolé dépend donc de la validité du modèle. Nous avons précédemment observé que le matériau CP2 évolue en environnement humide avec une faible augmentation en tension des contraintes internes. Dans le cas d'une dégradation de l'empilement au cours du temps, nous attendons une augmentation régulière du flux gazeux et une absence de stabilisation des courbes en régime permanent. À la vue des courbes expérimentales, cette hypothèse n'est donc pas écartée.

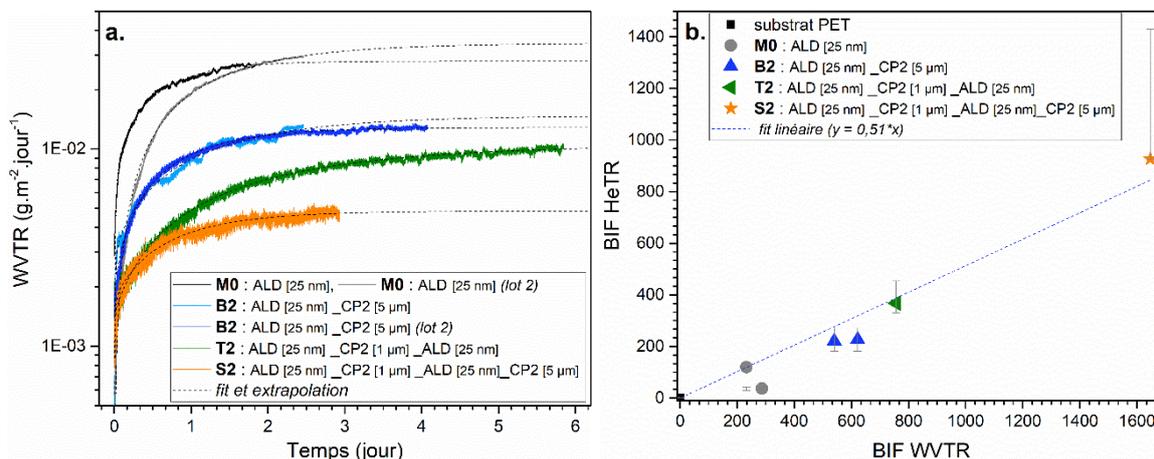


Figure IV-24 : Pour les échantillons PET (50 μm) recouverts des systèmes d’encapsulation multicouche composites : (a) Données brutes de la perméation au flux vapeur d’eau mesuré à 38 °C par 100 %HR et (b) corrélation linéaire entre le BIF HeTR et le BIF WVTR.

Empilement sur PET		WVTR [total] (g.m ⁻² .jour ⁻¹)	BIF sur PET		Time-lag (h)	
PET		8	1		.	
PET- M0	ALD [25 nm]	2,79.10 ⁻²	286	259 ± 38	11,8	21 ± 13
PET- M0	ALD [25 nm] (lot2)	3,44.10 ⁻²	232		29,6	
PET- B2	ALD [25 nm] _ CP2 [5 μm]	1,29.10 ⁻²	622	581 ± 58	17,7	23 ± 7
PET- B2	ALD [25 nm] _ CP2 [5 μm] (lot 2)	1,48.10 ⁻²	540		27,9	
PET- T2	ALD [25 nm] _ CP2 [1 μm] _ ALD [25 nm]	1,06.10 ⁻²	757		43,1	
PET- S2	ALD [25 nm] _ CP2 [1 μm] _ ALD [25 nm] _ CP2 [5 μm]	4,86.10 ⁻³	1646		14,5	

Tableau IV-12 : Propriétés barrières en flux vapeur d’eau des systèmes bicouche ALD-résine.

Dans cette étude, les valeurs de perméation en hélium, contrôlées avant et après la mesure en perméation en eau, sont restées constantes. Par ailleurs, dans la gamme de mesures considérées, le BIF WVTR semble évoluer linéairement avec le BIF HeTR ; la nature de la dernière couche en contact avec la vapeur d’eau, composite ou alumine, n’impacte pas significativement les résultats. À la vue de ces résultats, il apparaît donc peu probable que le système multicouche soit endommagé par la vapeur d’eau, sur l’échelle de temps de la mesure, mais il est fortement probable que des dégradations soient observables à plus long terme.

Les résultats de mesure du *time-lag* des empilements sont très dispersés. Théoriquement, en considérant l’absence de dégradation mécanique des surfaces et une quantité de défauts similaires, les mesures devraient se séparer en deux groupes distincts correspondant respectivement à la présence d’un seul ou de deux dépôts ALD. Le manque de reproductibilité de nos mesures ne permet pas d’étudier ce résultat avec précision. Par ailleurs, aucune corrélation n’a pu être trouvée entre le *time-lag* mesuré et le BIF WVTR de l’échantillon.

Substrat	BIF ajout couche CP2 Cocoon
PET- M0 : ALD [25 nm]	2,3 ± 0,5
PET- T1 : ALD [25 nm] _ R1 [1 μm] _ ALD [25 nm]	2,2 ± 0,4

Tableau IV-13 : Impact de la protection Cocoon sur les propriétés barrières en flux vapeur d’eau par l’ajout de 4,5 μm de matériau composite CP2 en surface.

Dans la limite de reproductibilité de nos mesures et en considérant une marge d’erreur expérimentale de 10 %, le BIF lié à l’ajout de la couche CP2 Cocoon peut être calculé (Tableau IV-13). De la même manière que pour la mesure hélium, le résultat est similaire quel que soit le substrat.

Dans la littérature, les groupes étudiant les architectures d'encapsulation multi-barrières composites donnent très rarement le détail pour chaque couche, en particulier pour les couches d'interface composite et préfèrent décrire les propriétés complètes de chaque dyade. Toutefois, en recoupant les différentes publications du laboratoire KAIST^{27,28}, il est possible d'estimer à 3,2 le BIF WVTR de leur solution composite optimisée. Comme nous l'estimions déjà lors de l'étude en perméation hélium, les valeurs obtenues pour notre projet sont un peu inférieures, même si relativement similaires, aux résultats obtenus par ce laboratoire. Ce résultat provient de la nature chimique et du pourcentage massique en résine organique utilisé dans nos formulations. Il est à noter que leurs études récentes portent principalement sur l'optimisation des couches barrière déposées par ALD, en développant des structures nano-stratifiées, et non sur l'optimisation du composite formant la couche d'interface. Dans la structure complète, l'impact des propriétés barrières des couches d'interfaces est limitée, un BIF bien plus important est obtenu en travaillant les dépôts inorganiques.

▪ **Bilan**

Les résultats obtenus en perméation au flux vapeur d'eau recourent ceux précédemment étudiés en perméation au flux hélium. Nous savons que ni le matériau alumine des dépôts ALD, ni le composite CP2, ne sont inertes face à l'humidité, toutefois aucune dégradation majeure des systèmes n'est observable dans la gamme de temps de mesure (entre 60 et 130 heures à 38 °C et 100 %HR) ; le BIF hélium mesuré avant et après la mesure en eau est similaire.

Pour le système alumine-CP2, les mesures du BIF WVTR et HeTR semblent évoluer linéairement dans cette gamme. En apportant plus de reproductibilité, il serait donc envisageable de préciser le modèle prédictif. Dans ce cas, les mesures hélium, rapides et reproductibles, pourraient être utilisées en routine pour vérifier la qualité des empilements barrières.

La stabilité face à l'humidité n'est cependant pas complètement vérifiée au long terme, en considérant la nature des matériaux, il est probable que des dégradations et une perte de la qualité barrière apparaissent.

IV.3.4 Caractérisation *in-situ* sur OLEDs des architectures d'encapsulation

Dans l'absolu, les valeurs de perméation au gaz mesurées sur substrat PET ne sont pas représentatives des résultats sur substrat OLED, il est donc intéressant de vérifier les propriétés barrières en conditions réelles, *in-situ*. Premièrement, la croissance en ALD est impactée par la couche sous-jacente²⁵ ; ainsi, la morphologie du dépôt sur PET est différente de la morphologie sur OLED, où la dernière couche est inorganique. Par ailleurs, bien que les substrats soient optimaux et traités en ce sens, la surface du PET est moins plane que les dépôts en couche mince sur l'OLED, notamment à cause de la présence de particules attirées par l'électricité statique. Dans notre cas, le substrat PET est souple, ce qui sollicite différemment les dépôts, d'un point de vue mécanique, en comparaison des substrats silicium, plans et rigides. Enfin, les conditions de mesures varient (%HR, pression, température, etc.).

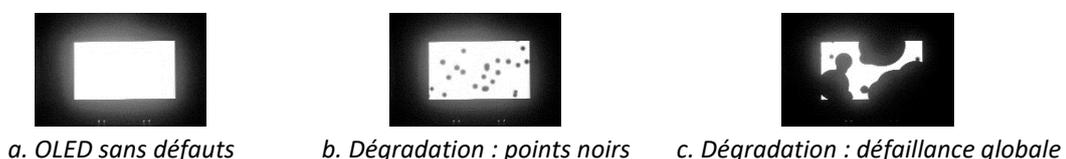


Tableau IV-14 : Exemple et classification des OLEDs (0,38") lors des tests de vieillissement climatique humide.

▪ **Conditions de test**

Les architectures étudiées en perméation au gaz ont également été testées sur les dispositifs OLED Tema_A blanc et Tema_B monochrome vert. En condition ambiante, aucune dégradation n'étant observable pendant plusieurs années, les substrats ont donc été placés en conditions climatiques (60 °C, 90 %HR) afin d'enclencher et d'accélérer les phénomènes. Chaque puce, initialement parfaite, est observée et classée en fonction de la présence ou non du moindre point noir ou de défaillances globales (Tableau IV-14). Les défauts classés en défaillances globales se différencient des points noirs par leur taille et la difformité des zones non émissives. La reproductibilité est assurée sur 50 à 90 et sur 30 à 40 échantillons par condition, issus du même substrat, respectivement pour les substrats OLED Tema_A et Tema_B.

▪ **Passivation et protection mécanique des couches ALD**

Comme nous l'avons évoqué précédemment, une simple couche ALD permet de protéger nos systèmes OLED lors du stockage en condition ambiante ; toutefois, elle n'est clairement pas suffisante en condition climatique. En effet, on observe que la quasi-totalité des échantillons OLED-ALD présente des dégradations au bout de 500 heures de stockage (Figure IV-25-a, Tableau IV-15), avec seulement 3 % de puces intactes.

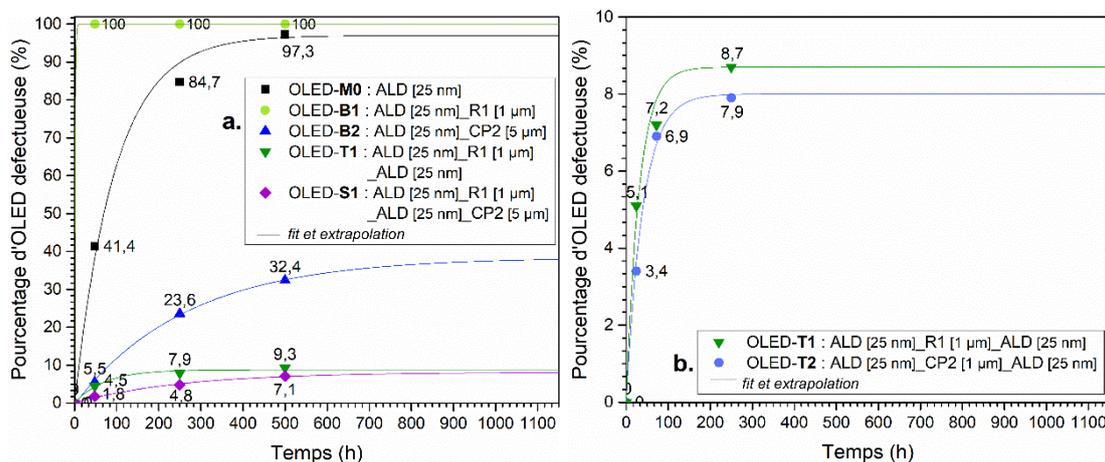


Figure IV-25 : Vieillessement en condition climatique (60 °C, 90%HR) (a) d'OLEDs monochromes blanches et (b) d'OLEDs monochromes vertes, en fonction de l'architecture d'encapsulation.

Empilement sur OLED		« WVTR équivalent » (%OLED)	« BIF sur ALD équivalent »	« Time-lag équivalent » (h)
OLED- M0	ALD [25 nm]	97,0	1	94,8
OLED- B1	ALD [25 nm] _ R1 [5 µm]	100	0,97	0,2
OLED- T1	ALD [25 nm] _ R1 [1 µm] _ ALD [25 nm]	8,8	11,0	70,2
OLED- T1	ALD [25 nm] _ R1 [1 µm] _ ALD [25 nm]	8,7 ^a	11,1 ^a	29,9 ^a
OLED- S1	ALD [25 nm] _ R1 [1 µm] _ ALD [25 nm] _ CP2 [5 µm]	8,1	11,9	251,7
OLED- B2	ALD [25 nm] _ CP2 [5 µm]	38,5	2,5	266,8
OLED- T2	ALD [25 nm] _ CP2 [1 µm] _ ALD [25 nm]	8,0 ^a	12,1 ^a	38,7 ^a
OLED- S2	ALD [25 nm] _ CP2 [1 µm] _ ALD [25 nm] _ CP2 [5 µm]	6,3 ^a	15,4 ^a	44,2 ^a

Tableau IV-15 : Vieillessement en condition climatique (60 °C, 90%HR) des substrats OLED en fonction de l'architecture d'encapsulation (^a : lot OLED vert Tema_B).

L'impact du revêtement CP2 est notable. Pour un temps équivalent, 32 % seulement des échantillons développent des défauts ; la progression des dégradations est nettement diminuée. Dans les deux cas, les dégradations observées sont des points noirs, de petite taille, mais multiples, ce qui

est caractéristique d'une dégradation par infiltration au travers des défauts de la couche ALD. Les essais sur substrat OLED se recourent avec notre étude en perméation au gaz : le revêtement CP2 permet effectivement de diminuer la vitesse d'apparition et le nombre des dégradations.

Curieusement, l'encapsulation par une simple couche organique (R1) provoque, dans 29 % des cas de fortes défaillances sur les systèmes OLED, et un important développement de points noirs dans 71 % des cas. Aucune puce ne passe le test au-delà de 48 heures de stockage (Figure IV-25). Cette couche est pourtant usuellement utilisée en microélectronique et est celle utilisée dans la structure multicouche SHB. Nous n'expliquons pas distinctement l'accélération des dégradations, il est possible que la résine organique se gorge d'eau et accélère ainsi l'étape d'adsorption de l'humidité sur la couche ALD, voire provoque le décollement de cette dernière. Nous avons précédemment observé une différence de comportement à l'humidité ambiante lors des mesures de perméation hélium. En conclusion, en conditions climatiques sévères, la résine organique seule n'est pas suffisante.

▪ Utilisation en couche d'interface

Sur système OLED, la différence entre les encapsulations tricouches (T1, SHB) et (T2, COMETS) est faible. À l'incertitude près, le nombre de puces présentant des défauts de vieillissement est similaire pour les deux architectures (Figure IV-25-b, Tableau IV-15). La différence est bien moins marquée que dans le cas de la mesure de BIF HeTR (Figure IV-21). Ce résultat est attribué à la différence de sollicitation mécanique des échantillons, bien plus limitée sur substrat OLED.

L'amélioration de l'architecture d'encapsulation par l'ajout du second dépôt ALD est notable avec une augmentation de 91 % du pourcentage de puces sans défauts pour la structure SHB en comparaison de l'encapsulation bicouche correspondante. Ce résultat signifie que, bien que le second dépôt ALD apparaisse imparfait et granuleux (Figure IV-23), ses propriétés barrières ne sont pas négligeables. Aucune dégradation majeure n'est observable dans cette étude ; nous supposons que, contrairement au système bicouche, la couche organique (R1) est ici suffisamment isolée et ne crée pas de perturbations en se dégradant face à l'humidité. Dans le cas de la structure (T2, COMETS), l'augmentation du nombre de puces sans défauts est de 15,6 % après 250 heures de vieillissement. L'ajout d'un nouveau dépôt haute barrière par ALD est positif ; il n'est cependant pas suffisant pour protéger l'ensemble des puces, ce qui est attribué à la dégradation non négligeable de l'ALD de surface face à l'humidité.

En conditions climatiques sur substrat OLED, les architectures d'encapsulation COMETS et SHB sont globalement équivalentes. Ce résultat recoupe également nos observations en perméation hélium, pour lesquelles, un BIF similaire lié à l'ajout de la couche ALD ou de la dyade ALD-CP2 avait été observé.

▪ Architecture multicouche complète

La finalisation de la structure par un revêtement CP2 en surface permet, comme prévu, d'améliorer la résistance du système en vieillissement climatique (Figure IV-25, Tableau IV-15). Bien que les structures (T1, SHB) et (T2, COMETS) soient initialement assez performantes avec plus de 90 % de puces intactes après 500 heures de stockage, ce nombre est encore amélioré de quelques pourcents avec la structure Cocoon.

Comme nous l'avons précédemment étudié, l'ajout de la couche CP2 en surface permet d'isoler les couches barrières ALD et ainsi de limiter les dégradations liées à l'environnement humide. Jusqu'à présent nous avons testé la résistance des dispositifs face à la vapeur d'eau or, lors de la vie commerciale, il est possible que les dispositifs soient soumis à de la condensation, donc à de l'eau liquide. Un sondage a également été effectué en déposant une goutte d'eau déionisée sur certaines puces, initialement parfaites, avant de les placer en conditions climatiques.

Après seulement 48 heures de stockage, on observe clairement une détérioration accentuée des puces humidifiées à l'eau liquide, sauf dans le cas des puces recouvertes de CP2 (Tableau IV-16). Les puces recouvertes d'une simple couche ALD deviennent totalement dysfonctionnelles alors que pour les témoins, on observe au maximum quelques points noirs. Ce résultat est dû à la destruction de la couche d'alumine en surface par l'eau liquide, exposant directement par la suite le système OLED à la chaleur humide. Dans le cas d'une encapsulation par l'architecture bicouche B1, la dégradation est localisée à l'endroit où l'eau a été déposée, ce qui signifie que la résine a absorbé l'eau et que l'alumine s'est localement dégradée.

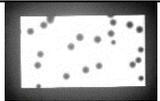
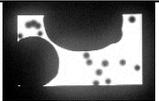
Empilement sur OLED	M0 : ALD [25 nm]		B1 : ALD [25 nm] _ R1 [5 µm]		B2 : ALD [25 nm] _ CP2 [5 µm]	
	58,6 %	34,4 %	71 %	29 %	94,5 %	5,4 %
Témoins (%)						
Puces humidifiées						

Tableau IV-16 : Observation d'échantillons OLED après 48 h de stockage à 60 °C et 90 %HR. Comparaison des puces témoins avec des puces préalablement humidifiées à l'eau deionisée.

Dans le cas de l'encapsulation avec le CP2, aucune dégradation accélérée n'est observable, et après 500 heures de stockage en conditions climatiques, les puces humidifiées ne se démarquent pas non plus des témoins. Nous supposons que l'eau déposée en surface s'est naturellement évaporée sans pénétrer dans le composite. Les puces ont ensuite subi un vieillissement similaire aux autres. Des travaux annexes à ce projet d'étude ont été effectués sur ces échantillons OLED vieillis de 500 heures en conditions climatiques. Quelques puces, immergées 72 heures dans de l'eau désionisée et dans une solution saline physiologique, puis directement observées sans vieillissement, ont montré une résistance totale à l'expérience.

▪ **Corrélations entre vieillissement climatique des OLEDs et perméation au gaz**

Comme discuté en introduction de cette partie, les systèmes OLED diffèrent des échantillons PET par la rigidité et la planarité des substrats ; les résultats obtenus suivant les différentes méthodes de caractérisation ont été tracés (Figure IV-26).

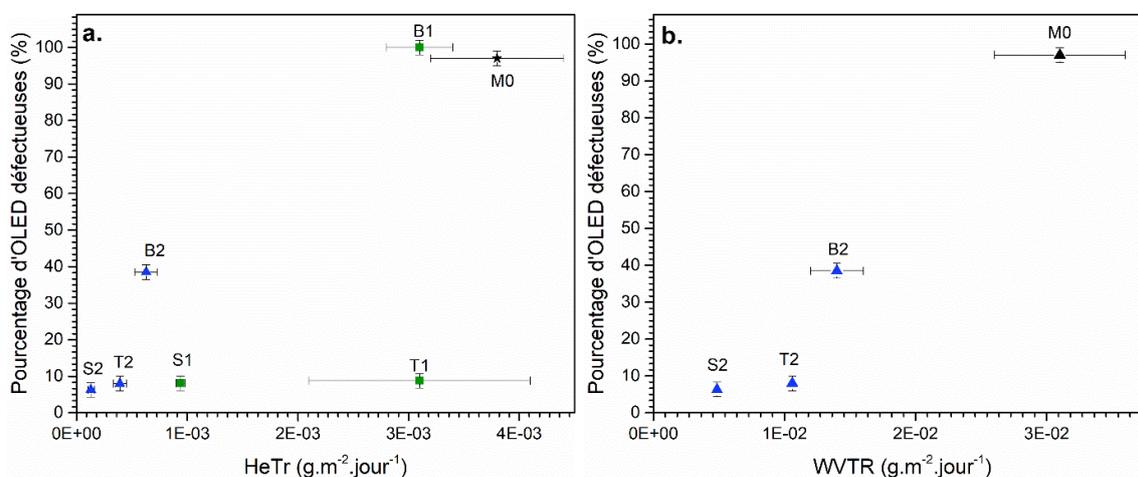


Figure IV-26 : Corrélation entre le nombre d'OLED sans défaut après vieillissement à 60 °C et 90 %HR et les mesures de transmission au flux gazeux, hélium et vapeur d'eau, en fonction des structures barrières.

Pour ces systèmes, il ne semble pas exister de corrélation directe entre le vieillissement climatique et les mesures de perméation au gaz. Cette différence est probablement due à une variation de la cinétique de dégradation des matériaux face à l'humidité ; l'échelle de temps est différente, et par ailleurs la température est plus élevée en étuve. Dans la limite des données expérimentales dont nous disposons, trois groupes se démarquent pour le vieillissement sur OLED : les couches ALD nues ou insuffisamment protégées, la couche ALD protégée par le CP2 et enfin les structures multicouches intégrant deux dépôts ALD.

▪ Bilan

Dans un système en série contenant au moins une couche barrière ALD, les propriétés barrières intrinsèques du revêtement de surface ont une influence faible. D'autres mécanismes entrent en compte dans l'augmentation des propriétés barrières : la protection mécanique, limitant la création de défauts, et l'isolation de la couche ALD du contact direct avec le gaz, diminuant la cinétique d'adsorption sur la surface et les dégradations chimiques. Bien que nous ayons observé une faible évolution du matériau CP2 en stockage en environnement humide, les propriétés globales du système bicouche ALD-CP2 permettent une protection efficace des systèmes considérés. Les résultats en perméation au gaz hélium ou eau se recourent avec l'observation directe de la progression des dégradations sur substrat OLED. Ces résultats, bien que prometteurs, ne sont pas suffisants au regard de nos attentes, nous devons donc considérer un empilement multicouche.

Le composite CP2, utilisé en alternative à la couche d'interface organique R1 entre les deux dépôts alumine par ALD dans la structure tricouche, permet d'obtenir de meilleures performances barrières au gaz en flux hélium. L'architecture COMETS se révèle donc comme étant une alternative intéressante à la structure SHB. Ce résultat est attribué à la nature chimique hybride du composite, pouvant supposément favoriser la croissance du second dépôt ALD et limitant de manière plus efficace les dégradations mécaniques ainsi que l'adsorption d'humidité. Sur OLED cependant, ces deux architectures se révèlent équivalentes. Il est possible que les substrats OLED aient moins été sollicités mécaniquement que les substrats PET souples, que cela soit en tension et compression, mais aussi en abrasion de surface. Dans tous les cas, l'ajout d'un second dépôt ALD permet d'augmenter les performances de l'architecture, ce qui signifie que les défauts du premier dépôt ALD sont effectivement découplés par les couches d'interfaces.

L'empilement complet intégrant la structure tricouche barrière et la couche de protection de surface CP2 a permis, sur nos échantillons, d'efficacement protéger plus de 93 % des OLEDs après 500 heures de test. Pour un temps équivalent, seulement 3 % des OLEDs subsistent avec une simple encapsulation alumine par ALD. L'objectif d'augmenter la durée de vie des systèmes OLED est donc rempli.

La résistance à la condensation des couches d'encapsulation est un paramètre à prendre en compte pour anticiper les comportements du dispositif en conditions réelles. Par ailleurs, lors de la fin d'un cycle de vieillissement en condition climatique, la diminution de la température et de l'humidité peut permettre d'atteindre le point de rosée et de favoriser la condensation de l'eau sur les échantillons. D'importantes différences de vieillissement peuvent apparaître en fonction de ce simple paramètre, ce qui peut mener à surestimer la propagation des dégradations.

IV.3.5 Conclusion : Influence des composites sur l'architecture de passivation

Pris de manière individuelle, le composite CP2 présente une plus faible perméabilité au flux hélium que les résines purement organiques classiques testées, notamment en comparaison du polymère poly(acrylate) qui est utilisé comme matrice organique hôte.

L'ajout du composite CP2 permet de jouer sur ces deux leviers de dégradation des couches barrières ALD : en la passivant et en la protégeant mécaniquement. La diminution du flux de perméation en hélium et en vapeur d'eau, grâce à l'ajout d'une simple épaisseur de ce matériau composite, est notable. Alors que toutes les puces OLED sont dégradées lors d'un stockage en condition climatique, le système bicouche permet de sauvegarder deux tiers des échantillons. En comparaison d'une résine organique classique, ce matériau est également étanche à l'eau liquide, ce qui augmente la résistance face à la condensation.

Le composite CP2 se démarque des autres solutions dont nous disposons. Simple à mettre en œuvre et utilisable par photolithographie comme une résine organique, il est par ailleurs aussi souple, mais plus résistant mécaniquement face à l'abrasion. D'un point de vue des propriétés barrières, l'intérêt de ce matériau réside également dans sa stabilité face à l'humidité, évoluant peu et absorbant également peu, il protège efficacement les couches sous-jacentes.

Cette étude a par ailleurs permis de poser les bases d'une corrélation entre les mesures de perméation au gaz HeTR et WVTR, ce qui pourrait permettre, à l'avenir, de favoriser en routine la mesure hélium rapide et d'extrapoler les résultats en mesure vapeur d'eau.

IV.4 CONCLUSION

D'après notre étude, le composite CP2 sélectionné pour notre application, s'est avéré être parfaitement compatible avec l'application sur substrat OLED.

Dans un premier temps, la qualité de la reprise de contact électrique, dernière étape du procédé de back-end, a été évaluée. Pour autant que nous puissions en conclure, le procédé total du CP2 permettant le dépôt et la création de motif ne provoque pas de modification de la surface en-dehors des zones protégées et n'impacte pas la qualité de la reprise de contact. Cependant, ce n'est pas le cas lors de l'ajout de la préparation de surface par voie liquide, cette dernière permet de renforcer l'interface par création d'un lien covalent entre le composite et l'alumine, mais agit comme une contamination organique, perturbant la reprise de contact. Il serait envisageable de décaper les contacts par une étape de plasma, mais cela rajouterait une étape contraignante au procédé. Pour notre application, cette solution de traitement ne sera pas retenue dans l'immédiat.

Dans un second temps, les modifications optiques créées par l'ajout de la couche CP2 en surface des dispositifs *top-emission* ont été caractérisées. Le spectre d'émission est légèrement modifié en termes de couleur, toutefois ce phénomène est attribué aux modifications optiques et non à une coloration résiduelle due au photo-initiateur absorbant dans le visible. En comparaison de la solution capot de verre, le contraste et la qualité image sont grandement améliorés, car, la solution d'encapsulation monolithique fine diminue le nombre d'interface et l'épaisseur totale, ce qui limite les effets de perte optique par guide d'ondes.

Enfin, la compatibilité de nos architectures d'encapsulation avec les substrats souples nous a permis d'utiliser la caractérisation au flux gazeux pour étudier les propriétés barrières. L'intégration du composite CP2 en tant que couche d'interface est équivalente sinon légèrement plus performante en comparaison de la résine organique classiquement utilisée. L'avantage principal de ce matériau consiste en son utilisation en surface des couches barrières déposées par ALD, car il permet de protéger mécaniquement les surfaces et d'isoler efficacement le système contre l'humidité ambiante. Notre meilleure structure intègre totalement le composite CP2 en surface et en interface et permet d'obtenir un BIF WVTR supérieur à 1000, ce qui permet en pratique, une très bonne protection des dispositifs dans un environnement climatique sévère.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Hayashi, K., Nakanotani, H., Inoue, M., et al. "Suppression of roll-off characteristics of organic light-emitting diodes by narrowing current injection/transport area to 50 nm," *Applied Physics Letters*, V. 106, No. 9, 2015, p. 093301.
2. Boizot, J. « Optimisation de la durée de vie de microécrans vidéo à diodes électroluminescentes organiques. » phdthesis, Université de Grenoble, 2012.
3. Howard, W. E., and Prache, O. F. "Microdisplays based upon organic light-emitting diodes," *IBM Journal of Research and Development*, V. 45, No. 1, 2001, pp. 115–27.
4. Féry, C., Racine, B., Vaufrey, D., et al. "Physical mechanism responsible for the stretched exponential decay behavior of aging organic light-emitting diodes," *Applied Physics Letters*, V. 87, No. 21, 2005, p. 213502.
5. Meerheim, R., Walzer, K., Pfeiffer, M., et al. "Ultrastable and efficient red organic light emitting diodes with doped transport layers," *Applied Physics Letters*, V. 89, No. 6, 2006, p. 061111.
6. Wölzl, F. "Degradation Mechanisms in Small-Molecule Organic Electronic Devices." Technische Universität Dresden, Dresden, 2016.
7. Kondakov, D. Y., Lenhart, W. C., and Nichols, W. F. "Operational degradation of organic light-emitting diodes: Mechanism and identification of chemical products," *Journal of Applied Physics*, V. 101, No. 2, 2007, p. 024512.
8. Nisato, G., Klumbies, H., Fahlteich, J., et al. "Experimental comparison of high-performance water vapor permeation measurement methods," *Organic Electronics*, V. 15, No. 12, 2014, pp. 3746–55.
9. Iizuka, S., Murata, K., Sekine, M., et al. "Development of a simple cup method for water vapor transmission rate measurements under high-temperature conditions." 2016 International Conference on Electronics Packaging (ICEP). 2016. pp. 522–5.
10. Boldrighini, P., Fauveau, A., Thérias, S., et al. "Optical calcium test for measurement of multiple permeation pathways in flexible organic optoelectronic encapsulation," *Review of Scientific Instruments*, V. 90, No. 1, 2019, p. 014710.
11. Maindron, T., Aventurier, B., Ghazouani, A., et al. "Investigation of Al₂O₃ barrier film properties made by atomic layer deposition onto fluorescent tris-(8-hydroxyquinoline) aluminium molecular films," *Thin Solid Films*, V. 548, 2013, pp. 517–25.
12. Crank, J., and Park, G. S. "Diffusion in polymers," London; New York, Academic Press, 1968.
13. Rutherford, S. W., and Do, D. D. "Review of time lag permeation technique as a method for characterisation of porous media and membranes," *Adsorption*, V. 3, No. 4, 1997, pp. 283–312.
14. Graff, G. L., Williford, R. E., and Burrows, P. E. "Mechanisms of vapor permeation through multilayer barrier films: Lag time versus equilibrium permeation," *Journal of Applied Physics*, V. 96, No. 4, 2004, pp. 1840–9.
15. da Silva Sobrinho, A. S., Czeremuskin, G., Latrèche, M., et al. "Defect-permeation correlation for ultrathin transparent barrier coatings on polymers," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, V. 18, No. 1, 2000, pp. 149–57.
16. Morlier, A., Cros, S., Garandet, J.-P., et al. "Structural properties of ultraviolet cured polysilazane gas barrier layers on polymer substrates," *Thin Solid Films*, V. 550, 2014, pp. 85–9.
17. Simon, J.-Y., Maindron, T., Aventurier, B., et al. "P.141L: Late-News Poster: ALD-based Multilayer Encapsulation of PIN OLED: On the Stability of the Organic Layer in 85°C / 85% RH Storage Conditions," *SID Symposium Digest of Technical Papers*, V. 44, No. 1, 2013, pp. 1470–2.
18. Wolf, C., Angellier-Coussy, H., Gontard, N., et al. "How the shape of fillers affects the barrier properties of polymer/non-porous particles nanocomposites: A review," *Journal of Membrane Science*, V. 556, 2018, pp. 393–418.
19. Min, K. E., and Paul, D. R. "Effect of tacticity on permeation properties of poly(methyl methacrylate)," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, V. 26, No. 5, 1988, pp. 1021–33.
20. Terlier, T., Maindron, T., Barnes, J.-P., et al. "Characterization of advanced ALD-based thin film barriers for organic electronics using ToF-SIMS analysis," *Organic Electronics*, n.d.

21. Yan, B.-D., Meilink, S., Warren, G., et al. "Water Adsorption and Surface Conductivity Measurements on α -Alumina Substrates," *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*, V. 10, No. 2, 1987, pp. 247–51.
22. Maindron, T., Jullien, T., and André, A. "Defect analysis in low temperature atomic layer deposited Al_2O_3 and physical vapor deposited SiO_2 barrier films and combination of both to achieve high quality moisture barriers," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, V. 34, No. 3, 2016, p. 031513.
23. Ruckerl, A., Zeisel, R., Mandl, M., et al. "Characterization and prevention of humidity related degradation of atomic layer deposited Al_2O_3 ," *Journal of Applied Physics*, V. 121, No. 2, 2017, p. 025306.
24. Kim, H., Ra, H. N., Kim, M., et al. "Enhancement of barrier properties by wet coating of epoxy-ZrP nanocomposites on various inorganic layers," *Progress in Organic Coatings*, V. 108, 2017, pp. 25–9.
25. Ding, J. N., Wang, X. F., Yuan, N. Y., et al. "The influence of substrate on the adhesion behaviors of atomic layer deposited aluminum oxide films," *Surface and Coatings Technology*, V. 205, No. 8, 2011, pp. 2846–51.
26. Carcia, P. F., McLean, R. S., Reilly, M. H., et al. "Ca test of Al_2O_3 gas diffusion barriers grown by atomic layer deposition on polymers," *Applied Physics Letters*, V. 89, No. 3, 2006, p. 031915.
27. Jeong, E. G., Han, Y. C., Im, H.-G., et al. "Highly reliable hybrid nano-stratified moisture barrier for encapsulating flexible OLEDs," *Organic Electronics*, V. 33, 2016, pp. 150–5.
28. Jin, J., Lee, J. J., Bae, B.-S., et al. "Silica nanoparticle-embedded sol-gel organic/inorganic hybrid nanocomposite for transparent OLED encapsulation," *Organic Electronics*, V. 13, No. 1, 2012, pp. 53–7.

Ces travaux de thèse ont permis de répondre à la problématique initialement posée, en proposant une formulation de vernis de protection applicable en couche mince, utilisée en renfort de l'architecture de passivation du CEA-LETI ¹ et parfaitement compatible avec les substrats OLED ainsi qu'avec les contraintes industrielles associées.

D'une part, les matériaux et les structures OLED sont dégradés en présence d'eau et d'oxygène, il est donc nécessaire de passiver le dispositif avec une structure de haute qualité barrière à l'atmosphère ; ici nous utilisons une alternance de couches inorganiques déposées par ALD (*Atomic Layer Deposition*) et séparées par une couche d'interface organique. D'autre part, il est nécessaire d'ajouter une protection mécanique en surface, modulable en fonction de l'application visée. Habituellement, un capot de verre collé remplit cette fonction. Or, cette étape nécessite le traitement individuel de chaque dispositif, ce qui est coûteux et long à mettre en œuvre. L'épaisseur du verre est également problématique pour la réalisation de systèmes légers, compacts ou conformables, et provoque une déperdition de l'émission lumineuse par modes guidés.

L'état de l'art, décrit dans le chapitre I, a permis d'identifier les nanocomposites organiques-inorganiques comme étant une gamme de matériaux pouvant répondre à ces problématiques. En effet, ils permettent de cumuler les propriétés de la phase organiques (flexibilité, dépôt par voie liquide, etc.) avec celles de la phase inorganique (résistance mécanique et chimique, perméabilité), d'ordinaire antagonistes. Il est ainsi possible de définir des matériaux hybrides, pouvant être déposés en surface des dispositifs par un traitement en voie liquide tout en possédant des propriétés mécaniques et barrières. Les propriétés de ces matériaux reposent sur le contrôle fin de la dispersion, de la taille et de l'interaction entre les phases ; le procédé sol-gel a donc été choisi pour sa versatilité.

Le premier axe de développement a consisté en la définition de deux formulations nanocomposites organiques-inorganiques, basées sur les méthodes de synthèse basse-température en voie liquide du procédé sol-gel. Dans les deux cas, les composites développés sont de classe II, c'est-à-dire qu'il existe un lien covalent entre les phases organique et inorganique permettant de développer les propriétés mécaniques et optiques globales de la structure. La première formulation (CP1), développée par catalyse en voie acide ², permet de produire un revêtement de protection hybride silice-poly(acrylate), de morphologie relativement homogène, imbriquant les domaines de silice sous une forme ouverte de type polymérique avec le réseau organique hôte. La seconde formulation (CP2) est au contraire développée en voie basique colloïdale par nucléation et croissance de nanoparticules de silice. Fonctionnalisé en surface, la suspension est ensuite intégrée au réseau organique hôte. La morphologie de la structure ainsi obtenue est plus proche du nanocomposite suivant le sens mécanique du terme ; les deux phases séparées sont notamment visibles par imagerie. Les synthèses ont été optimisées dans le but de favoriser la clarté optique des revêtements et une attention particulière a été portée sur l'augmentation de la cohésion et de la résistance en abrasion. La reproductibilité, le *scale-up* jusqu'au litre et la stabilité jusqu'à 6 mois des formulations ont été évalués, et jugés acceptables pour une étude préindustrielle. Ce travail a été effectué durant la première année, dans les locaux de l'entreprise partenaire Polyrise ³, à Bordeaux.

La poursuite du projet au CEA-LETI a permis d'accéder aux techniques de caractérisations avancées du parc technologique du centre de Grenoble, et notamment à l'équipement de caractérisation mécanique par nanoindentation. Les paramètres intrinsèques des matériaux précédemment définis

ont été mesurés, permettant par ailleurs d'affiner le procédé de fabrication. Cette étude a été complétée par une évaluation de la stabilité des revêtements en stockage ambiant puis en conditions climatiques. Il est apparu que seule la formulation composite CP2 permettait de répondre à notre cahier des charges, validant à la fois les problématiques de choc thermique humide et l'étape de découpe et d'individualisation des puces OLED sur substrat silicium⁴. Ce composite n'est pas résistant dans le sens de la dureté -cette caractéristique ne se révélant pas compatible avec l'étape de découpe pour des couches minces- mais il présente une importante capacité à absorber puis à résorber la déformation, poursuivant sans endommagement la protection des couches sous-jacentes. Une autre caractéristique intéressante de ce revêtement réside dans sa haute flexibilité, permettant notamment de produire des membranes sur substrat PET et d'accéder à l'étude des propriétés barrières au gaz. Par ailleurs, il est à noter que, grâce à ces propriétés, les travaux convergèrent également vers un autre projet (LOMID^{5,6}) développé conjointement avec le CEA-LETI, consistant à produire un écran OLED courbe, en complétant la fabrication sur substrat silicium rigide par une étape d'amincissement, ce que nous détaillerons en perspective.

La compatibilité de la formulation composite avec l'application OLED à d'abord été vérifiée sur support de test, puis appliquée à la protection d'un substrat portant des micro-écran OLED (structure Maryland) fourni par l'entreprise partenaire Microoled⁷. Aucun endommagement n'a été observé sur la qualité de la reprise de contact électrique. Par ailleurs, les modifications du spectre d'émission ont été évaluées, jugées minimales, et attribuées à l'épaisseur du matériau et non à une coloration résiduelle provenant des photo-initiateurs utilisés dans la formule. Le principal résultat de cette étude concerne l'augmentation notable du contraste et de la qualité image en comparaison avec la solution intégrant un capot de verre de type collé en protection de la surface émissive. La solution en couche mince permet de limiter drastiquement les pertes optiques par guide d'ondes dans l'épaisseur et diminue le nombre d'interfaces.

Le dernier axe de travail a consisté en l'étude des propriétés barrières au gaz des architectures de passivation intégrant le composite. Notre meilleure structure proposée intègre totalement le composite CP2 en surface et en interface, définissant une alternative plus complète à la tricouche barrière développée au CEA-LETI, exhibant un BIF WVTR supérieur à 1000, et permettant ainsi une très bonne protection des dispositifs dans un environnement climatique sévère ainsi que leur protection mécanique.

Perspective, vers l'application sur système conformable ?

Bien que les solutions d'architecture proposées en couches minces permettent également de diminuer les pertes optiques dans les dispositifs *top-emission*, en comparaison des protections complètes par capot de verre, l'avantage principale réside dans la diminution de l'épaisseur totale qui, couplée à l'utilisation de couches hautement flexibles, permet d'adresser les problématiques du système conformable.

Un résultat marquant a été obtenu sur support OLED lors du travail de développement du projet européen LOMID^{5,6}, partagé par le CEA-LETI. Ce projet consiste, entre autres, en la définition d'un procédé d'amincissement des substrats en silicium portant des micro-écrans OLED, permettant par la suite de courber les dispositifs. Cette possibilité ouvre d'importantes perspectives de design optique, ce qui permet notamment d'augmenter la compacité des systèmes. Au regard des caractéristiques techniques des matériaux issus du projet Cocoon, correspondant à ce travail de thèse, le composite CP2 a été intégré dans la structure de protection, afin de protéger les dispositifs lors du procédé (Figure 1, Figure 2). Pour autant que nous puissions en conclure, les résultats sont prometteurs !

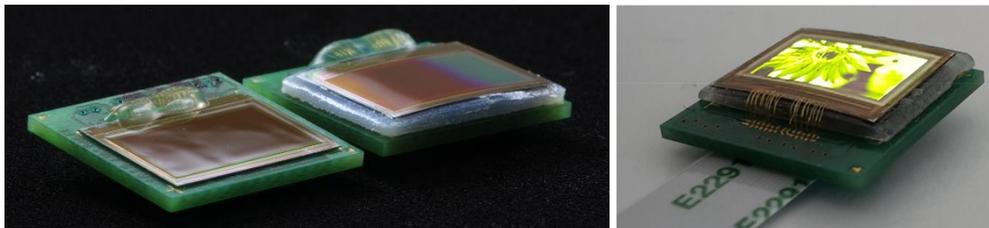


Figure 1 : Microécrans de la gamme Maryland (0,38" diagonale) amincis par le procédé LOMID et courbés ($R_c = 45$ mm), portant en surface par un revêtement CP2 d'épaisseur $4,5 \mu\text{m}$ avec (à droite) un écran adressé fonctionnel et (à gauche) deux supports de test.

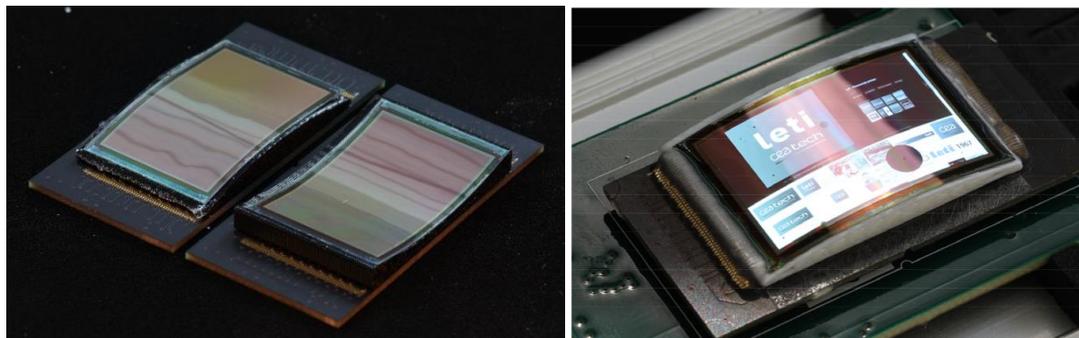


Figure 2 : Microécrans de la gamme LOMID (1" diagonale) amincis par le procédé LOMID et courbés ($R_c = 45$ mm), protégés en surface par un revêtement CP2 d'épaisseur $4,5 \mu\text{m}$ avec (à droite) un écran full color adressé et fonctionnel et (à gauche) deux supports de test en orientation concave et convexe.

Notre étude porte sur les structures OLED ; toutefois les problématiques de durabilité sont partagées par tous les dispositifs en électronique organique, bien que chacun possède ses propres spécificités de vieillissement climatique ou électrique. Le fait que nos structures soient compatibles avec un substrat souple, tel qu'observé sur membrane PET lors de l'étude des propriétés barrières, pourrait permettre d'envisager l'application à la technologie OPV utilisant usuellement des films barrières souples laminés sur les dispositifs.

▪ Bibliographie

1. Simon, J.-Y., Maindron, T., Aventurier, B., et al. "P.141L: Late-News Poster: ALD-based Multilayer Encapsulation of PIN OLED: On the Stability of the Organic Layer in $85^\circ\text{C} / 85\% \text{RH}$ Storage Conditions," *SID Symposium Digest of Technical Papers*, V. 44, No. 1, 2013, pp. 1470–2.
2. Provost, M., Raulin, K., Maindron, T., et al. "Influence of silane coupling agent on the properties of UV curable SiO_2 -PMMA hybrid nanocomposite," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, V. 89, No. 3, 2019, pp. 796–806.
3. "Polyrise : expert en vernis sol-gel et traitement de surface." Polyrise. Available at: <http://www.polyrise.com/>.
4. Provost, M., Suhm, A., Gaud, V., et al. "75-3: UV-curable Thin-film Packaging for OLED-based Microdisplays," *SID Symposium Digest of Technical Papers*, V. 49, No. 1, 2018, pp. 1007–10.
5. "LOMID H2020 project." Available at: <http://www.lomid.eu/>.
6. Maindron, T., Chambion, B., Provost, M., et al. "Curved OLED microdisplays," *Journal of the Society for Information Display*, V. Early Access, No. 0, n.d.
7. "Microoled, the smallest AMOLED microdisplay in the world!" Available at: <https://www.microoled.net/>.

ANNEXES TECHNOLOGIQUES	209
A.1 <i>RMN du silicium (²⁹Si RMN)</i>	210
A.2 <i>Spectroscopie Infra-rouge à Transformée de Fourier (FTIR)</i>	211
A.3 <i>Taille hydrodynamique des nanoparticules (DLS, Dynamic Light Scattering)</i>	213
A.4 <i>Qualité optique des revêtements</i>	215
A.5 <i>Qualité mécanique des revêtements</i>	215
Références Bibliographiques	216

A.1 RMN du silicium (^{29}Si RMN)

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est la capacité de certains isotopes atomiques (^1H , ^{13}C , ^{29}Si , etc.) à absorber l'énergie d'un rayonnement lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique puis à la restituer après un temps de relaxation propre à l'isotope. L'environnement direct de l'atome influence la résonance et modifie la fréquence ; ce paramètre est notamment sensible au nombre et la nature des atomes voisins, ainsi qu'à la taille et au type de liaisons. En RMN du silicium, il existe une nomenclature usuelle distinguant les atomes selon le nombre et le type de fonctionnalités portées. Les abréviations M, D, T et Q sont utilisées respectivement pour les silanes mono-, di-, tri- et tétra-fonctionnels. Le nombre d'oxygène pontant liés à l'atome de silicium est ajouté en indice. Dans notre cas, le système contient principalement du TEOS, une espèce tétra-fonctionnelle (Q_n) et les agents de couplages tri-fonctionnels (T_n).

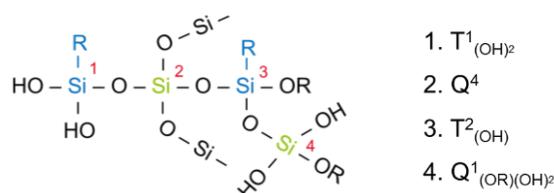


Figure A-1 : Exemples de nomenclature des unités Q_n et T_n .

Dans chaque groupe (Q_n , T_n , etc.), plusieurs sous-ensembles peuvent être distingués en fonction du taux d'hydrolyse du silane. La substitution d'un groupement alcoxy par un groupement hydroxy provoque un shift de quelques ppm et augmente la valeur du déplacement ¹. Ainsi le nombre de silanols peut également être rajouté à la notation. Par ailleurs, suivant le degré de précision de la mesure, il est également possible de discriminer les espèces linéaires des espèces cycliques. Les indications « c » et « l » peuvent ainsi être ajoutées à la notation. Par exemple, (3c) représente les atomes de silicium impliqués dans des trimères cycliques. Toutefois, la densité en isotope ^{29}Si est faible ; malgré plusieurs heures de mesure, des données possèdent un rapport signal sur bruit élevé. Les attributions détaillées suivant le taux d'hydrolyse ne peuvent être calculées.

Attribution	Déplacement δ (ppm) ¹	Attribution	Déplacement δ (ppm) ²
Q_0	-72,4 ; -74,2 ; -76,2 ; -78,9 ; -82	T_0	.
Q_1	-81,8 ; -83,8 ; -87,4 ; -89	T_1	-49,8 ; -51,5 ; -52,1
Q_2	-91,3 ; -93,5 ; -96,4	T_2	-58,3 ; -59,8
Q_3	-100,5 ; -103	T_3	-61,2
Q_4	-110	*pour le MEMO	

Tableau A-1 : Déplacement chimique en ^{29}Si RMN des espèces Q_n et T_n (dans le cas du MEMO) en fonction du taux d'hydrolyse.

Le degré de condensation (D_c), dans le cas d'un mélange TEOS (Q_n) et silane trifonctionnel (T_n) est exprimé en fonction de l'aire des pics comme suit :

$$D_c(\%) = \left(\frac{T_1 + 2 \cdot T_2 + 3 \cdot T_3}{3} + \frac{Q_1 + 2 \cdot Q_2 + 3 \cdot Q_3 + 4 \cdot Q_4}{4} \right) \quad (\text{Éq. A-1})$$

A.2 Spectroscopie Infra-rouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (FTIR) permet d'obtenir les caractéristiques d'absorption dans la gamme infrarouge d'un échantillon solide, liquide ou gazeux. Dans cette gamme de longueur d'onde, l'énergie n'est pas suffisante pour provoquer la transition électronique d'une liaison mais peut provoquer le mouvement de groupes d'atomes. En effet, sur certaines longueurs d'onde caractéristiques les liaisons entrent en résonance, s'étirant ou oscillant ; l'énergie est absorbée. En pratique l'absorption est exprimée en fonction de la longueur d'onde d'absorption ou de son inverse : le nombre d'onde (cm^{-1}).

Chaque bande d'absorption correspond à un type de liaison donné, dans un environnement donné. Les plus intenses proviennent généralement du mouvement d'étirement (*stretching*) simple, symétrique ou asymétrique des liaisons. Les mouvements de bascule (*rocking*), de cisaillement (*scissoring*), d'agitation hors du plan (*wagging*) et de torsion (*twisting*) sont également présents.

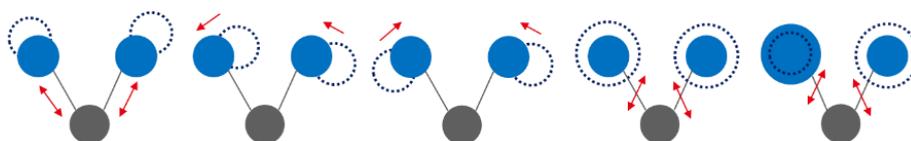


Figure A- 2 : Vibration des groupements d'atome, de gauche à droite : étirement, bascule, cisaillement, agitation et torsion.

Nos systèmes sont constitués d'un mélange silice-PMMA dont les spectres représentés ci-dessous sont des cas typiques (Figure A-3). Les attributions des pics sont détaillées dans la table suivante (Tableau A-2).

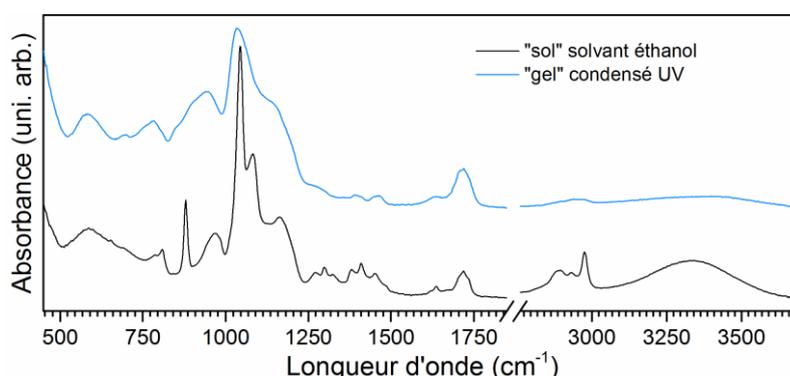


Figure A-3 : Exemple de spectre FTIR typique des systèmes SiO_2 -PMMA étudiés dans ce projet.

Dans la région courant de 800 à 1300 cm^{-1} , la diversité des groupements organiques et inorganiques compliquent l'attribution et la déconvolution du spectre car les bandes résultent de la superposition de nombreuses contributions. Les pics les plus intenses observés à 1150, 1080 et 960 cm^{-1} sont principalement attribués au réseau de silice, mais également combinés à 1170, 1080, 1045, 980, 880 et 815 cm^{-1} avec les contributions organiques³⁻⁶.

La longueur d'onde d'absorption de l'étirement de la double liaison carbone-oxygène ($\text{C}=\text{O}$) est très dépendante de l'environnement. Le pic peut être mesuré comme la somme de plusieurs contributions³ centrées sur 1700, 1720 et 1730 cm^{-1} et correspondant respectivement aux carbonyles stabilisés par résonance et par une liaison hydrogène, à ceux sans résonance mais présentant une liaison hydrogène et à ceux non stabilisés, ni par résonance ni par liaison hydrogène. Dans notre étude, la contribution totale du carbonyle sera exprimée comme la somme de ces trois contributions (Figure A-4).

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution	Groupe
3000 - 6000	Stretch. Sym. O-H Stretch. Sym. Ou Asym. C-H	Si-OH ; C-OH CH ₂ = ; -CH=
2975	Stretch. Asym. C-H	CH ₃ -
2926	Stretch. Asym. C-H	-CH ₂ -
2893	Stretch. Sym. C-H	CH ₃ -
1700 - 1730	Stretching C=O	-CH _x =O
1619 ; 1636	Stretching C=C	-CH _x =CH ₂
1602	H-O-H	Eau piégée ³
1400 - 1500	Scissoring H-C-H	-CH ₂ - ; CH ₃ - ; CH ₂ =
1250 - 1400	Twisting H-C-H	-CH ₂ - ; CH ₃ - ; CH ₂ =
1170	Stretch. Sym. C=O	-CH _x =O
1150	LO stretch. Asym. -Si-O-	Réseau de silice
1080	TO stretch. Asym. -Si-O-	Réseau de silice
1066	Stretch. Sym. C=C ; C=O	-CH _x =O ; -CH _x =CH ₂
1043	Scissoring C-C-H	CH ₃ -
960	Stretch. Si-OH ; Si-O- Scissoring H-C-H	Réseau de silice ⁴ -CH ₂ - ; CH ₃ - ;
880	Stretch. Sym. C-C ; C-O	C(=O)O-R ; -CH ₂ -
800	Stretch. Sym -Si-O-	Réseau de silice
770	Stretch. Sym. C-O	C(=O)O-R
510-670	~	Défaut de structure ; (SiO) ₄ ³

Tableau A-2 : Attribution des principaux pics d'absorption FTIR définis expérimentalement.

Dans la gamme 1500-1650 cm⁻¹, trois contributions sont observées à 1602, 1619 et 1636 cm⁻¹. Les deux dernières sont attribuées à l'étirement de la liaison carbone-carbone (C=C) porté par les silanes et par les monomères acrylates. De la même manière, dans cette étude, la contribution totale est exprimée comme la somme des sous-contributions correspondantes.

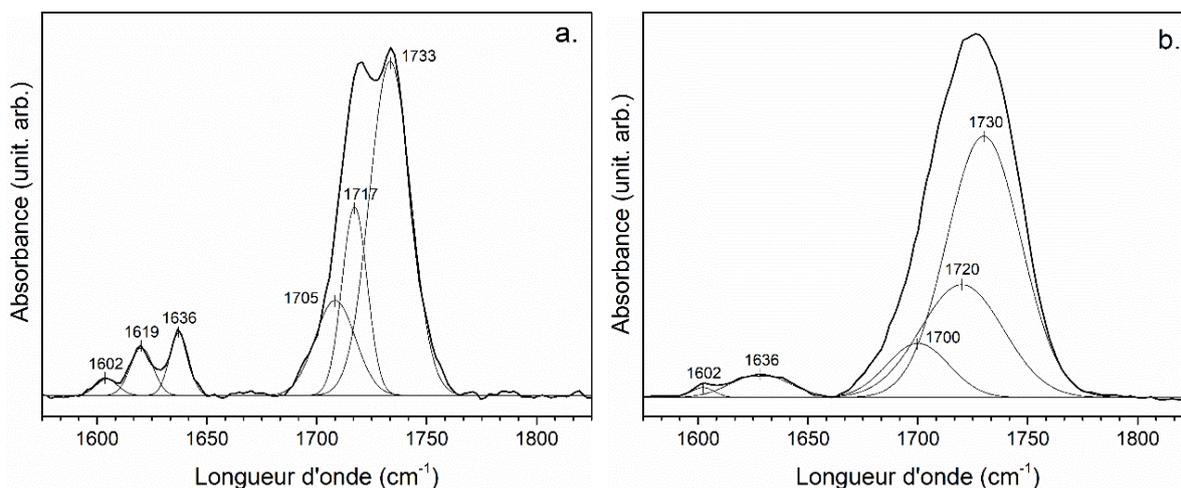


Figure A-4 : Correction de la ligne de base et déconvolution des bandes d'absorption FTIR dans la gamme 1550-1800 cm⁻¹ pour le vernis : (a) en forme liquide et (b) en film condensé sous UV.

Lors de la polymérisation organique, les contributions correspondant à la liaison (C=C) diminuent alors que le nombre de liaison (C=O) reste constant. Il est donc possible d'évaluer l'avancement de la polymérisation en suivant la décroissance des aires des pics à 1619 et 1636 cm⁻¹ et en utilisant la bande 1700-1730 cm⁻¹ comme référence interne.

Le taux de conversion organique entre (A) l'état non condensé lors du dépôt et (B) l'état après passage sous UV et (A) sera exprimé en fonction des aires des pics comme suit :

$$Conversion (\%) = 1 - \left(\frac{Aire_{C=0}^A}{Aire_{C=c}^A} \cdot \frac{Aire_{C=c}^B}{Aire_{C=0}^B} \right) \quad (\text{Éq. A-2})$$

A.3 Taille hydrodynamique des nanoparticules (DLS, Dynamic Light Scattering)

Autrement appelée diffusion quasi élastique de la lumière (QELS, *Quasi-elastic Light Scattering*), la diffusion dynamique de la lumière (DLS, *Dynamic Light Scattering*) permet la mesure de taille et de distribution de molécules ou de particules dans la gamme de taille nano et micrométrique.

Dans le cas où un laser atteint une suspension de particules, la lumière est diffusée dans toutes les directions. La mesure de DLS consiste à mesurer pour un angle donné (généralement 90°) les variations d'intensité de la lumière diffuse au court du temps. En effet, les particules ou les molécules en suspension dans un solvant sont soumises au mouvement brownien causé par l'agitation thermique, la distance entre les particules varie dans le temps, c'est l'effet Doppler. Ce mouvement provoque des interférences dans la lumière diffusée du laser, ce qui provoque les fluctuations d'intensité mesurables. Il est ainsi possible de remonter à la vitesse des particules et à leurs tailles.

La valeur indiquée par la mesure de DLS est en intensité, cette valeur est toujours correcte. Par la suite il est possible de remonter aux valeurs de dispersion en nombre et en volume par le biais de calculs simples mais apportant encore quelques approximations ⁷. Il est estimé que l'intensité de lumière diffuse est proportionnelle à la racine carrée du poids moléculaire de la particule. L'intensité de la lumière diffuse dépend également du facteur de forme de la particule et est d'autant plus dépendante de ce paramètre que la taille de particule est importante ⁸.

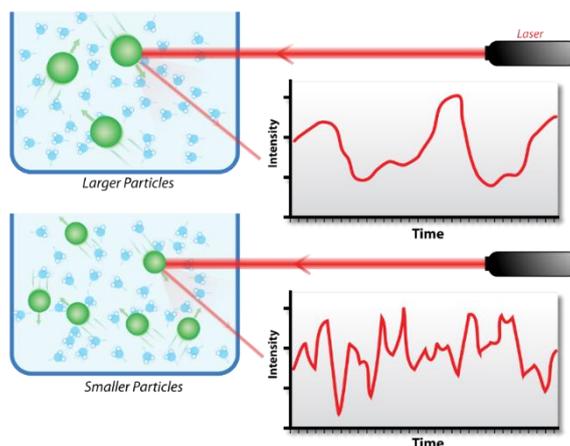


Figure A- 5 : Représentation schématique du principe de fonctionnement en DLS de l'interaction lumière-particules.

La méthode DLS consiste à envoyer des pulses d'intensité lumineuse par un laser pour mesurer la réponse par un photo-détecteur, transformant la réponse optique en réponse électrique ⁹. Une fonction d'autocorrélation (G) est générée à partir de l'intensité mesurée par le capteur à l'instant t et t+τ, avec τ le décalage temporel.

$$G(\tau) = \langle I(t)I(t + \tau) \rangle \quad (\text{Éq. A-3})$$

Pour une suspension polydisperse, il faut considérer la somme des contributions de chaque classe de particules :

$$G(\tau) = \int_0^{\infty} g(D_t, k^2) \cdot \exp(-D_t \cdot k^2 \cdot \tau) \cdot d(D_t, k^2) \quad (\text{Éq. A-4})$$

La détermination de la dispersion de taille ainsi que de l'écart-type est compliqué par la nature même de la suspension. Le mouvement Brownien est ensuite modélisé par la relation de Stokes-Einstein, permettant de relier (D_t), le coefficient de diffusion transversal, mesuré par la DLS avec (D_h) le rayon hydrodynamique objectif de la mesure.

$$D_t = \frac{K_b \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \rho \cdot D_h} \quad (\text{Éq. A-5})$$

Avec (K_b) correspond à la constante de Boltzmann. La viscosité dynamique du milieu (ρ) est mesurée pour une température (T) contrôlée à 25°C. La modélisation soulève un point important : la taille mesurée est la taille hydrodynamique, c'est-à-dire la taille d'une sphère uniforme qui diffuserait de la même manière que la particule.

Le modèle de base considère toujours une forme de particule sphérique et une masse uniforme, en suspension dans un milieu connu (viscosité, indice optique, température). De nombreuses méthodes et algorithmes sont disponibles. La plus couramment utilisée est la méthode des Cumulants proposé par Kopel ¹⁰ ; cette méthode repose sur l'hypothèse d'une suspension mono-disperse. Dans notre étude, la fonction d'autocorrélation expérimentale n'a jamais correspondu à la méthode des Cumulants, ce qui est caractéristique d'une suspension polydisperse. Nous utiliserons donc l'algorithme de Pade-Laplace proposé par Yeramian et Claverie ¹¹, qui pose l'hypothèse d'une population multimodale et complexe et exprime les résultats en fonction de la poly-dispersité de la suspension. La limitation majeure de l'algorithme de Pade-Laplace est qu'il ne permet pas d'exprimer la polydispersité de la suspension, car il est basé sur l'hypothèse de l'existence d'un nombre discret de tailles ¹². La méthode SBL (*Sparse Bayesian Learning*) permet de prendre un compte un nombre infini de tailles, et donc d'exprimer à la fois la taille moyenne et la polydispersité.

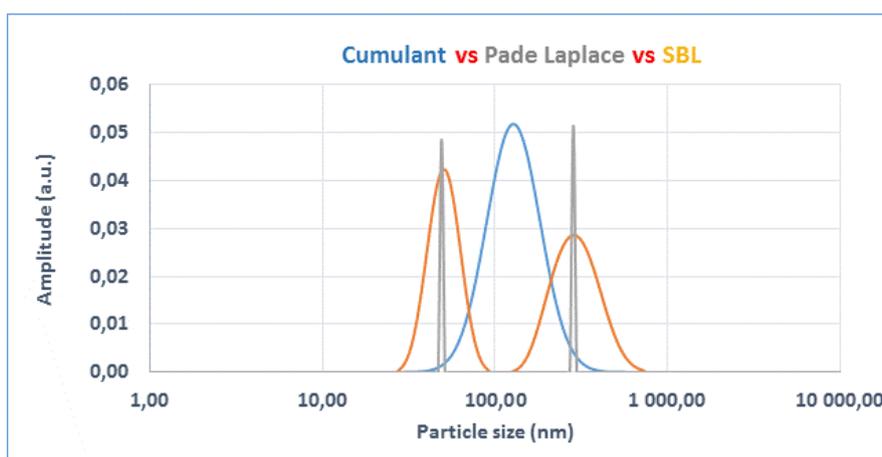


Figure A-6 : Comparaison des méthodes de mesures de taille des nanoparticules par DLS ¹³.

Malheureusement, l'algorithme de Pade-Laplace et la méthode des Cumulants sont les deux seuls outils dont nous disposons sur notre équipement, la polydispersité ne sera donc pas détaillée pour chaque formulation. Les résultats seront recoupés par la suite à des mesures réelles par imagerie AFM et TEM.

Nous utiliserons donc l'algorithme de Pade-Laplace. Dans nos résultats bruts, deux populations sont usuellement observables. Toutefois, la présentation des résultats du logiciel n'est pas forcément adaptée à notre situation réelle et la validité physique de cette bi-dispersité soulève de nombreuses questions. Nous préférons donc revenir à une moyenne de taille.

$$Taille(moyenne) = \frac{\sum Intensité}{\sum \frac{intensité}{taille}} \quad (\text{Éq. A-6})$$

Les résultats présentés dans ce document sont une moyenne de 5 mesures dont la conformité au modèle est vérifiée. Il est possible de faire une moyenne de la poly-dispersité en fonction des intensités relative.

A.4 Qualité optique des revêtements

L'apparence d'un revêtement transparent et translucide est en général définie par la transmittance directe dans une gamme de longueur d'onde définie, ici le visible, et correspond à la fraction du flux lumineux non déviée et non absorbée.

La transmittance totale est la somme de la transmittance directe et de la transmittance diffuse, elle-même séparée en deux sous-catégories : la diffusion mesurée en grand angle (*Haze*) et en angle aigue (*Clarity*) dans un cône de 2,5°. En pratique, le *haze* provoque un aspect flou voir laiteux comme une vitre embuée et une perte de contraste. La *clarity* est au contraire dépendante de la distance d'observation et correspond à un flou dans la distance. La transmittance diffuse est mesurée en équipant un spectromètre optique d'une sphère d'intégration. Dans notre cas, l'ensemble est mesuré par un spectromètre visible cumulant les données d'acquisition dans la gamme 400-650 nm.

A.5 Qualité mécanique des revêtements

L'adhésion du revêtement sur le support est effectuée suivant la norme ISO9409 en gravant un quadrillage sur la surface et en tentant de l'arracher avec un adhésif normé. L'adhésion des films est vérifiée avant le test d'abrasion conformément à la norme décrite précédemment afin d'assurer qu'aucun revêtement ne délamine pendant le test.

L'outil de laboratoire permettant de quantifier la résistance en abrasion de surface est un *taber* linéaire effectuant des allers-retours sur la surface de l'échantillon avec une gomme abrasive normée et un poids calibré, correspondant à la norme ISO9211. Dans la suite de l'étude, les échantillons sont abrasés par 40 cycles sous 1000 N, ce qui correspond au double de la sévérité 0104 décrite dans la norme. La résistance en abrasion est évaluée par mesure de l'évolution de la transmittance directe et diffuse après le test. En pratique, nous comparons essentiellement la valeur correspond au haze, le paramètre le plus fin et représentatif.

L'adhésion, la résistance à l'eau et au choc thermique sont également évaluée dans un unique test pratique consistant à plonger les échantillons dans de l'eau bouillante pour une heure.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Pouxviel, J. C., Boilot, J. P., Beloeil, J. C., et al. "NMR study of the sol/gel polymerization," *Journal of Non-Crystalline Solids*, V. 89, No. 3, 1987, pp. 345–60.
2. Mohseni, M., Bastani, S., and Jannesari, A. "Influence of silane structure on curing behavior and surface properties of sol–gel based UV-curable organic–inorganic hybrid coatings," *Progress in Organic Coatings*, V. 77, No. 7, 2014, pp. 1191–9.
3. Rodriguez, Ma. A., Liso, M. J., Rubio, F., et al. "Study of the reaction of γ – methacryloxypropyltrimethoxysilane (γ – MPS) with slate surfaces," *Journal of Materials Science*, V. 34, No. 16, 1999, pp. 3867–73.
4. Innocenzi, P. "Infrared spectroscopy of sol–gel derived silica-based films: a spectra-microstructure overview," *Journal of Non-Crystalline Solids*, V. 316, Nos. 2–3, 2003, pp. 309–19.
5. Fidalgo, A., and Ilharco, L. M. "The defect structure of sol–gel-derived silica/polytetrahydrofuran hybrid films by FTIR," *Journal of Non-Crystalline Solids*, V. 283, Nos. 1–3, 2001, pp. 144–54.
6. Olejniczak, Z., Łęczka, M., Cholewa-Kowalska, K., et al. "²⁹Si MAS NMR and FTIR study of inorganic–organic hybrid gels," *Journal of Molecular Structure*, V. 744–747, 2005, pp. 465–71.
7. Tontrup, C. "Granulométrie de particules fines en suspension chargée par mesures de rétrodiffusion de la lumière. Application à l'étude de l'agglomération d'une suspension de dioxyde de titane en cuve agitée." phdthesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1999.
8. Berne, B. J., and Pecora, R. "Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics," Courier Corporation, 2000, 388 pp.
9. Frisken, B. J. "Revisiting the method of cumulants for the analysis of dynamic light-scattering data," *Applied Optics*, V. 40, No. 24, 2001, p. 4087.
10. Koppel, D. E. "Analysis of Macromolecular Polydispersity in Intensity Correlation Spectroscopy: The Method of Cumulants," *The Journal of Chemical Physics*, V. 57, No. 11, 1972, pp. 4814–20.
11. Yeramian, E., and Claverie, P. "Analysis of multiexponential functions without a hypothesis as to the number of components," *Nature*, V. 326, No. 6109, 1987, pp. 169–74.
12. Maguire, C. M., Rösslein, M., Wick, P., et al. "Characterisation of particles in solution – a perspective on light scattering and comparative technologies," *Science and Technology of Advanced Materials*, V. 19, No. 1, 2018, pp. 732–45.
13. "Taille de nanoparticules." Cordouan Technologies. Available at: <https://www.cordouan-tech.com/fr/nanoparticle-size-dynamic-light-scattering/>. Accessed December 22, 2019.

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figures :

Figure I-1 : Exemples d'application OLED pour l'éclairage.....	13
Figure I-2 : Exemples d'application OLED pour l'affichage.....	14
Figure I-3 : Représentation des niveaux d'énergie des liaisons σ et π dans les matériaux organiques isolants et semi-conducteurs.....	15
Figure I-4 : Exemple de semi-conducteurs organiques.....	16
Figure I-5 : Exemple de systèmes OLED, OPV et OFET sur substrats plastiques souples.....	17
Figure I-6 : Processus de génération de la lumière dans une structure OLED, nature et source des pertes.....	19
Figure I-7 : Schéma et notation des architectures OLEDs.....	20
Figure I-8 : Schéma de bande simplifié des contacts entre les SCO et les électrodes ²⁴	20
Figure I-9 : Schématisation du transport des charges dans la structure multicouche d'une OLED (sans contact).....	22
Figure I-10 : Mécanismes de désexcitation radiative des excitons : fluorescence, phosphorescence et conversion intersystème inversée.....	22
Figure I-11 : Variation des indices optiques dans l'épaisseur de l'architecture OLED top-emission développée au CEA-LETI. (Thèse B. Caron ³⁴).....	23
Figure I-12 : Structure schématique représentant les écrans OLED top-emission à matrice passive et active ⁴¹	25
Figure I-13 : Méthodes de génération de couleur avec pixellisation de la surface des OLEDs.....	26
Figure I-14 : Impact de la progression des dégradations extrinsèques sur la surface émissive d'OLEDs blanches développées au CEA-LETI.....	31
Figure I-15 : Impact de la contamination lors d'un dépôt en couche mince ⁶¹	32
Figure I-16 : Dégradation d'une couche de cathode en aluminium par réaction avec l'eau (à gauche) et l'oxygène (à droite) ⁶⁰	33
Figure I-17 : Niveau barrière à l'eau requis en fonction des applications ⁶⁰	37
Figure I-18 : Perméation à travers différents matériaux nanocomposites. Influence de la forme, taille, dispersion des inclusions.....	40
Figure I-19 : Perméation au travers des défauts de : (a) une monocouche barrière, (b) une multicouche avec répercussions des défauts et (c) une structure d'encapsulation multicouche optimisée.....	41
Figure I-20 : Schématisation de différentes structures de protection d'OLED avec capot.....	44
Figure I-21 : Schématisation de différentes structures de protection d'OLED par films laminés.....	45
Figure I-22 : Schématisation de différentes structures monolithiques pour la protection d'OLEDs.....	45
Figure I-23 : Cartographie des matériaux en fonction de leurs duretés et modules d'Young intégrant les données d'un nanocomposite silice-époxy et d'une version siloxane hybride optimisée ⁹⁹	47
Figure I-24 : Photographie de deux plaques de test intermédiaires ($\varnothing=200\text{mm}$) avec (à gauche) une TEMA_A portant 270 écrans et (à droite) une TEMA_B portant 135 écrans.....	49
Figure I-25 : Représentation schématique en coupe des structures de test passive TEMA avec (à gauche) les puces diodes Q1 planes et (à droite) les puces matrices Q2 pixélisées.....	50
Figure I-26 : Représentation schématique en coupe des structures de test TEMA (à gauche) et des structures finales microécran Maryland (à droite).....	51
Figure I-27 : Représentation schématique de la protection mécanique par capot de verre collé (à gauche) et de la protection monolithique Cocoon (à droite).....	51
Figure I-28 : Photographie d'un microécran OLED Maryland monté sur PCB avec une vue face au dispositif (gauche) et face arrière vers le connecteur (droite).....	52
Figure II-1 : Représentation schématique de matériaux hybrides de classe I et II.....	63
Figure II-2 : Évolution des vitesses de réaction du tetraethoxysilane en fonction du pH ⁴	67
Figure II-3 : Exemples de silanes hybrides, de gauche à droite : phenyl trimethoxysilane, methyl triethoxysilane, vinyl triethoxysilane et mercaptomethyl methyl diethoxysilane [image source : Gelest].....	69
Figure II-4 : De gauche à droite : tetraethoxysilane (TEOS), (3-methacryloyloxypropyl)trimethoxysilane (MEMO), vinyltrimethoxysilane (VTES) et (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane (MTMO).....	71
Figure II-5 : représentation schématique de la synthèse des nanocomposites organiques-inorganiques.....	73
Figure II-6 : Suivi au cours du temps de l'extrait sec de synthèse lors de la première étape de synthèse.....	78

<i>Figure II-7 : (a) Évolution de la viscosité dynamique au cours du temps pour diverses dilutions de formulation en catalyse acide acétique sans ajout des précurseurs organiques, (b) Augmentation de la viscosité initiale au cours du temps pour des formulations complètes, contenant la résine organique, diluées avec différents solvants (ES=35%).</i>	79
<i>Figure II-8 : Spectroscopie RMN du silicium (^{29}Si) des hybrides sol-gel fonctionnalisés MEMO en : (a) catalyse acide acétique et (b) catalyse acide chlorhydrique.</i>	81
<i>Figure II-9 : Spectres FTIR des formulations obtenues en catalyse acide chlorhydrique (HCl) et acétique (AcOH) pour (a) les films condensés et (b) les vernis liquides.</i>	82
<i>Figure II-10 : Taux de conversion des acrylates en fonction du taux d'inorganique dans l'hybride et de la nature de la catalyse.</i>	83
<i>Figure II-11 : Résistance en abrasion des composites préparés en catalyse acide fort et acide faible en fonction du taux d'inorganique dans la formulation : (a) sans distillation et (b) avec distillation.</i>	84
<i>Figure II-12 : Comparaison de la cinétique de condensation du TEOS en catalyse acide acétique en fonction de la méthode ex-situ ou in-situ utilisée.</i>	86
<i>Figure II-13 : Comparaison des méthodes de synthèse d'un système acrylate-MEMO-TEOS : analyse structurale FTIR des hybrides condensés.</i>	86
<i>Figure II-14 : Spectres FTIR des formulations correspondant à (a) les vernis liquides et (b) les films condensés. (1.) : échantillons fonctionnalisés avec différents agents de couplage et un taux identique de 0,16 mol/mol(TEOS). (2.) : échantillons fonctionnalisés acrylate (MEMO) pour différents taux d'agent de couplage.</i>	88
<i>Figure II-15 : Taux de conversion des acrylates en fonction du taux d'inorganique dans l'hybride et du ratio molaire en agent de couplage.</i>	89
<i>Figure II-16 : Images AFM (512*256 nm) des échantillons fonctionnalisés à 0,04 et 0,24 mol/mol(TEOS).</i>	90
<i>Figure II-17 : Images AFM (25*12 μm) des échantillons fonctionnalisés à 0,04 et 0,24 mol/mol(TEOS).</i>	90
<i>Figure II-18 : (a) Transmittance totale intégrée sur la gamme 400-650 nm des revêtements condensés en fonction du ratio molaire et de la nature de l'agent de couplage et (b) transmittance directe des revêtements condensés en fonction de la longueur d'onde et de la nature de l'agent de couplage pour un ratio de fonctionnalisation de i. 0,24 et ii. 0,04 mol/mol(TEOS).</i>	91
<i>Figure II-19 : Résistance en abrasion en fonction de (a) le taux d'inorganique dans l'hybride et (b) de la nature et du taux d'agent de couplage.</i>	92
<i>Figure II-20 : (a) Évolution de la viscosité dynamique des formulations après la synthèse (rempli) et après 60 jours de stockages à 5 °C (rayé), (b) Évolution de la viscosité dynamique au cours du temps dans le cas de la fonctionnalisation acrylate (MEMO).</i>	93
<i>Figure II-21 : Représentation schématique de la formulation composite N° 1 (CP1).</i>	95
<i>Figure II-22 : Synthèse Stöber – évolution du rayon hydrodynamique des nanoparticules en fonction de la composition du solvant de synthèse.</i>	100
<i>Figure II-23 : Synthèse Stöber – évolution de l'extrait sec après 8 h de synthèse en fonction du taux d'ammoniaque et de la balance des solvants dans le milieu réactionnel.</i>	102
<i>Figure II-24 : Synthèse Stöber – évolution du rayon hydrodynamique des nanoparticules en fonction du taux d'ammoniaque dans le système pour un milieu (a) éthanol:eau et (b) éthanol:méthanol:eau.</i>	102
<i>Figure II-25 : Synthèse Stöber – évolution du rayon hydrodynamique des nanoparticules en fonction du taux de dilution du système.</i>	104
<i>Figure II-26 : Synthèse Stöber – Évolution de l'extrait sec de synthèse au cours du temps en fonction du volume de synthèse de la formulation.</i>	105
<i>Figure II-27 : Synthèse Stöber – étude de reproductibilité de la taille des nanoparticules en fonction du lot et du volume de synthèse.</i>	105
<i>Figure II-28 : Synthèse Stöber – Évolution de la taille moyenne des suspensions colloïdales après une maturation de 30 jours.</i>	107
<i>Figure II-29 : (a) Transmittance totale et (b) résistance en abrasion des revêtements obtenus avec les particules fonctionnalisées acrylate et vinyle en fonction du taux d'inorganique total.</i>	110
<i>Figure II-30 : (a) Transmittance totale et (b) résistance en abrasion des revêtements obtenus avec les particules fonctionnalisées acrylate (0,25 mol/mol(TEOS)) en fonction du taux d'inorganique total et de la taille.</i>	111
<i>Figure II-31 : Spectres FTIR des revêtements condensés correspondant aux formulations en catalyse acide (trait plein) et en catalyse basique (tiret).</i>	111

<i>Figure II-32 : Observation TEM à différentes échelles d'une lame mince produite sur la formulation composite N° 2 par FIB, suivant l'épaisseur de 350 nm, après dépôt sur substrat silicium.</i>	112
<i>Figure II-33 : Image AFM de la surface des revêtements pour la formulation composite N° 1 (à droite) et N° 2 (à gauche) pour des balayages de 512x512 nm.</i>	113
<i>Figure II-34 : Analyse TOF-SIMS sur la formulation composite N° 2 couplée à une abrasion argon FIB suivant l'épaisseur de 4,5 µm, après dépôt sur substrat silicium.</i>	114
<i>Figure II-35 : Estimation de la composition organique-inorganique en volume en fonction de la profondeur du composite N° 2 pour un dépôt de 4,5 µm sur substrat silicium.</i>	115
<i>Figure II-36 : Représentation schématique de la formulation composite N° 2 (CP2).</i>	117
<i>Figure III-1 : (a) Représentation schématique du dispositif de nanoindentation et (b) courbe charge-déplacement correspondant à la réponse en charge et en décharge.</i>	127
<i>Figure III-2 : Représentation schématique en coupe de l'indenteur et de la surface sous charge P_{max}, considérant des effets de « sink-in » et de « pile up », avant et après l'indentation.</i>	130
<i>Figure III-3 : Géométrie en coupe de la délamination du revêtement déposé sur substrat silicium.</i>	134
<i>Figure III-4 : Représentation schématique de la variation de la courbure d'un substrat provenant de l'influence d'un revêtement de surface en tension.</i>	136
<i>Figure III-5 : Evolution du stress résiduel en tension des revêtements composites CP1 et CP2 au cours du temps de stockage en conditions ambiantes et sous atmosphère neutre.</i>	137
<i>Figure III-6 : Evolution (a) du module élastique et (b) de la dureté mesurés par nanoindentation en fonction du temps et du matériau étudié.</i>	139
<i>Figure III-7 : a) Géométrie du flambage du CP2 et b) Energie de l'interface en fonction du temps de stockage des échantillons en conditions ambiantes.</i>	140
<i>Figure III-8 : Observation sous (a) banc UV d'une OLED de test TEMA_B monochrome bleue après rupture du revêtement CP1 au bout de 24 h de stockage à 60 °C et 90%HR et (b) sous microscope optique et lumière blanche d'une OLED de test TEMA_A monochrome blanche après décollement du revêtement CP2 au bout de 300 h de stockage à 60 °C et 90%HR.</i>	141
<i>Figure III-9 : Pourcentage de puce OLED défailtantes recouvertes du revêtement CP1 et testées en condition climatiques (60 °C, 90%HR) en fonction du taux d'inorganique dans le composite et de la nature de l'empilement total. Moyenne effectuée sur 20 puces OLED.</i>	142
<i>Figure III-10 : Photographie MEB des revêtements CP1 (à gauche) et CP2 (à droite), d'épaisseur de 4,5 µm déposés sur substrat silicium natif, après indentation Berkovich de profondeur 3 µm.</i>	144
<i>Figure III-11 : Etude du ratio (h_r/h_{max}) des matériaux étudiés en fonction de la profondeur d'indentation dans l'épaisseur du revêtement.</i>	145
<i>Figure III-12 : Photographie au microscope optique des revêtements CP1 (a) et CP2 (b), d'épaisseur de 4,5 µm déposés sur substrat silicium natif, après nanorayure de longueur variable, par indentation Berkovich.</i>	146
<i>Figure III-13 : Photographie MEB des revêtements CP1 (a) et CP2 (b), d'épaisseur de 4,5 µm déposés sur substrat silicium natif, après nanorayure de 500 µm de long, par indentation Berkovich.</i>	147
<i>Figure III-14 : Géométrie de la délamination du composite CP2 déposé sur silicium à une épaisseur de 4,5 µm, pour différentes longueurs de nanorayure, profil complet (à gauche) et zoom sur le début de rayure (à droite). (images au microscope optique présentées Figure III-12-b).</i>	147
<i>Figure III-15 : Photographie après procédé de découpe des substrats OLED en fonction de la nature du revêtement de surface.</i>	149
<i>Figure III-16 : Courbe d'indentation charge-déplacement représentant (a) la définition des énergies dissipées et restituées et (b) les résultats expérimentaux en fonction des matériaux étudiés.</i>	150
<i>Figure III-17 : Représentation semi-log du déplacement en fonction du temps, au point de charge maximal de 1,5 µm pour (a) le composite CP2 et (b) le composite CP1 en fonction de la vitesse de déformation appliquée.</i>	152
<i>Figure III-18 : Représentation (a) log-log de la dureté et (b) du module élastique en fonction de la vitesse de déformation pour les composites CP1 et CP2.</i>	152
<i>Figure III-19 : Résultat de l'application du modèle de Nielsen et al. ¹ permettant de proposer un modèle d'évolution du module élastique et de la dureté en fonction du gradient de composition du composite CP2.</i>	154
<i>Figure III-20 : Energie du flambage du CP2 en fonction du budget thermique de l'étape de désolvatation.</i>	155
<i>Figure III-21 : Représentation schématique de la préparation de surface MEMO sur surface alumine.</i>	156

<i>Figure III-22 : Mouillabilité de la formulation liquide CP2 sur la surface alumine en fonction de la formulation de traitement de surface appliquée.</i>	156
<i>Figure III-23 : Energie du flambage du CP2 en fonction de la préparation de surface.</i>	156
<i>Figure IV-1 : Représentation schématique des architectures d'encapsulation et de protection mécaniques appliquées sur substrat OLED et étudiées dans ce projet de thèse.</i>	164
<i>Figure IV-2 : Résolution du matériau CP2 pour un dépôt de 4,5 µm avec recuit à 40 °C de 3 minutes sur plaque chauffante. Observation au microscope optique.</i>	166
<i>Figure IV-3 : Résolution du matériau CP2 pour un dépôt de 4,5 µm avec des recuits de 3 min à différentes températures sur plaque chauffante. Observation au microscope optique.</i>	166
<i>Figure IV-4 : Photographie directe du support de test pour la reprise de contact illuminé sous la lumière blanche d'un microscope optique.</i>	167
<i>Figure IV-5 : Caractéristiques expérimentales Courant-Tension-Luminances (IVL) d'une OLED blanche top-émission réalisée au CEA-LETI.</i>	169
<i>Figure IV-6 : Données de vieillissement en courant constant (10 mA) d'une OLED fabriquée au CEA-LETI.</i>	170
<i>Figure IV-7 : Données de vieillissement en courant constant (10 mA) des OLEDs de test de type Q2 en fonction de l'architecture d'encapsulation.</i>	172
<i>Figure IV-8 : Spectre d'émission d'une OLED top-émission verte recouverte d'un revêtement CP2 à une épaisseur de (a) 1,3 µm, (b) 5,1 µm et (c) 10 µm.</i>	173
<i>Figure IV-9 : Spectre d'émission d'OLED top-émission blanches de référence comparées aux OLED recouvertes d'un revêtement CP2 d'épaisseur de 4,5 µm pour (a) une structure plane Q1 et (b) une structure pixelisée Q2.</i>	173
<i>Figure IV-10 : Évolution des coordonnées CIE des OLEDs blanches recouvertes de 4,5 µm de revêtement CP2 pour (a) une structure plane Q1 et (b) une structure pixelisée Q2.</i>	174
<i>Figure IV-11 : Motifs de mesure de ratio de contraste : méthode ANSI.</i>	175
<i>Figure IV-12 : Mesure des ratios de contrastes par la méthode ANSI en fonction de la nature du motif et du packaging du microécran OLED, pour une luminance blanche de (a) 1100 Cd.m⁻² et (b) 6000 Cd.m⁻².</i>	175
<i>Figure IV-13 : Observation au microscope optique des échantillons Maryland émettant à 6000 Cd.m⁻².</i>	176
<i>Figure IV-14 : Évolution (à gauche) du flux de perméation et (à droite) de la quantité de matière de perméant cumulée en fonction du temps de mesure.</i>	181
<i>Figure IV-15 : Représentation schématique de la diffusion à travers un unique défaut suivant le modèle de Da Silva Sobrinho et al. ¹⁵</i>	182
<i>Figure IV-16 : Représentation schématique des structures d'encapsulation multicouches déposées sur substrat OLED et sur substrat PET pour les essais de perméations au gaz.</i>	185
<i>Figure IV-17 : Représentation schématique de la protection monolithique composite (Cocoon) cumulée à l'architecture tricouche barrière, simple (SHB) ou composite (COMETS).</i>	185
<i>Figure IV-18 : Représentation schématique de l'architectures d'encapsulation multicouche « SHB » simple et complétée par un capot de verre.</i>	185
<i>Figure IV-19 : a) Propriétés barrières en flux Hélium des échantillons bicouches PET (50 µm) recouvert des résines organiques et composites testées (10 µm), et b) BIF des structures au regard du substrat.</i>	186
<i>Figure IV-20 : a) Propriétés barrières en flux Hélium des échantillons tricouche, PET (50 µm) recouvert d'un dépôt ALD (<30 nm) et des résines testées (5 µm), et b) BIF des structures au regard du substrat.</i>	189
<i>Figure IV-21 : Propriétés barrières en flux Hélium des échantillons PET (50 µm) recouvert des systèmes d'encapsulation multicouche simples et composites.</i>	190
<i>Figure IV-22 : Time-lag en flux Hélium des échantillons PET (50 µm) recouvert des systèmes d'encapsulation multicouche simples et composites.</i>	191
<i>Figure IV-23 : Observation de l'encapsulation barrière SHB déposée sur substrat OLED au (a) TEM sur un échantillon lame mince et (b) au MEB suivant une vue de trois quarts.</i>	192
<i>Figure IV-24 : Pour les échantillons PET (50 µm) recouverts des systèmes d'encapsulation multicouche composites : (a) Données brutes de la perméation au flux vapeur d'eau mesuré à 38 °C par 100 %HR et (b) corrélation linéaire entre le BIF HeTR et le BIF WVTR.</i>	194
<i>Figure IV-25 : Vieillissement en condition climatique (60 °C, 90%HR) (a) d'OLEDs monochromes blanches et (b) d'OLEDs monochromes vertes, en fonction de l'architecture d'encapsulation.</i>	196

Figure IV-26 : Corrélation entre le nombre d’OLED sans défaut après vieillissement à 60 °C et 90 %HR et les mesures de transmission au flux gazeux, hélium et vapeur d’eau, en fonction des structures barrières. 198

Figure 1 : Microécrans de la gamme Maryland (0,38’’ diagonale) amincis par le procédé LOMID et courbés ($R_c = 45$ mm), portant en surface par un revêtement CP2 d’épaisseur 4,5 μm avec (à droite) un écran adressé fonctionnel et (à gauche) deux supports de test. 207

Figure 2 : Microécrans de la gamme LOMID (1’’ diagonale) amincis par le procédé LOMID et courbés ($R_c = 45$ mm), protégés en surface par un revêtement CP2 d’épaisseur 4,5 μm avec (à droite) un écran full color adressé et fonctionnel et (à gauche) deux supports de test en orientation concave et convexe. 207

Figure A-7 : Exemples de nomenclature des unités Q_n et T_n 210

Figure A- 8 : Vibration des groupements d’atome, de gauche à droite : étirement, bascule, cisaillement, agitation et torsion..... 211

Figure A-9 : Exemple de spectre FTIR typique des systèmes SiO_2 -PMMA étudiés dans ce projet..... 211

Figure A-10 : Correction de la ligne de base et déconvolution des bandes d’absorption FTIR dans la gamme 1550-1800 cm^{-1} pour le vernis : (a) en forme liquide et (b) en film condensé sous UV..... 212

Figure A-11 : Représentation schématique du principe de fonctionnement en DLS de l’interaction lumière-particules..... 213

Figure A-12 : Comparaison des méthodes de mesures de taille des nanoparticules par DLS 13..... 214

▪ **Tableaux :**

Tableau I-1 : Diamètre moyen de différents gaz en fonction de leur nature chimique ⁷¹. 37

Tableau I-2 : Comparaison par la méthode du test au calcium optique (38 °C et 85 %HR) de l’encapsulation capot avec deux encapsulations Al_2O_3 déposées par CVD ⁸¹. 42

Tableau I-3 : État de l’art 2018 de performances WVTR de structures d’encapsulation couches minces intégrant des couches d’interfaces hybrides organique-inorganiques pour application en haut niveau barrière. 42

Tableau I-4 : État de l’art des laboratoires utilisant des couches organiques-inorganiques en tant qu’encapsulation à visée de protection des dispositifs électroniques organiques. 47

Tableau I-5 : Industriels commercialisant des solutions nanocomposites liquides à visée de protection mécanique présents au forum SID Display Week 2018. 48

Tableau I-6 : Rôle des partenaires au sein du projet Cocoon. 49

Tableau I-7 : Comparaison et évaluation de la pertinence des procédés de protection mécanique monolithiques. 52

Tableau I-8 : Description du cahier des charges visé pour les formulations développées au sein du projet. 53

Tableau II-1 : choix de formulation général des nanocomposites développés dans cette étude. 70

Tableau II-2 : État de l’art des synthèses ex-situ en deux étapes de systèmes silice acrylate en catalyse acide... 74

Tableau II-3 : État de l’art des synthèses Stöber de systèmes silice-acrylate avec fonctionnalisation de surface des nanoparticules. 75

Tableau II-4 : Intégration et analyse des contributions des silanes mesurées en RMN ²⁹Si dans le cas des catalyses HCl et AcOH. Reproductibilité sur 2 mesures. 81

Tableau II-5 : Intégration et analyse des contributions des silanes mesurées en RMN ²⁹Si dans le cas d’une formulation en catalyses HCl distillée à 50 % et 65 % d’extrait sec. 85

Tableau II-6 : Composition de la synthèse Stöber pour l’étude de l’influence des solvants. 100

Tableau II-7 : Composition de la synthèse Stöber pour l’étude de l’influence du taux d’ammoniaque..... 102

Tableau II-8 : Composition de la synthèse Stöber pour l’étude de la concentration en TEOS. 103

Tableau II-9 : Stynthèse Stöber – évolution des paramètres physicochimiques de la suspension en fonction de la dilution de la formulation initiale..... 104

Tableau II-10 : Composition molaire de la synthèse Stöber pour l’étude de fonctionnalisation. 108

Tableau II-11 : Évolution du temps de gel pour les suspensions de particules fonctionnalisées et distillées à 50 % d’extrait sec en fonction du taux d’agent de couplage MEMO ou VTES (mol/mol(TEOS)). 108

Tableau III-1 : Nature et notation des matériaux utilisés dans l’étude des propriétés mécaniques. 125

Tableau III-2 : Aires de contact projetées pour les indenteurs de types sphériques et Berkovich. 128

Tableau III-3 : Contrainte en tension des composites CP1 et CP2 après 80 jours de stockages en conditions ambiantes comparées aux valeurs d’un OGS type décrit dans la littérature. 138

Tableau III-4 : Dureté et module d'Young des matériaux étudiés, après stabilisation des propriétés mécaniques en stockage en conditions ambiantes.	139
Tableau III-5 : Travaux d'énergie associés à une indentation de 1 μm en fonction de la nature des revêtements.	150
Tableau III-6 : Vitesses de fluage en régime secondaire mesurées à partir des travaux d'indentation.	152
Tableau III-7 : Constante de fluage (n) mesurée pour les composites CP1 et CP2.	153
Tableau III-8 : Comparaison des propriétés mécaniques globales des matériaux étudiées.	158
Tableau IV-1 : Force du contact en fonction du procédé et de la nature des fils.....	167
Tableau IV-2 : Nature des supports de tests pour les essais de vieillissement en fonctionnement continu.	171
Tableau IV-3 : Temps de demi-vie des OLEDs de test en fonction de l'architecture d'encapsulation. Reproductibilité sur 2 échantillons par conditions.....	172
Tableau IV-4 : Nature des échantillons Maryland testés pour l'étude du contraste et de la qualité image.	175
Tableau IV-5 : Nature des matériaux utilisés dans l'étude des propriétés barrières au gaz.	184
Tableau IV-6 : Architecture des structures d'encapsulation utilisés dans l'étude des propriétés barrières au gaz.	184
Tableau IV-7 : Propriétés barrières en flux Hélium des échantillons bicouches PET-résine.....	186
Tableau IV-8 : Propriétés barrières en flux Hélium des systèmes tricouche PET-ALD-résine.....	189
Tableau IV-9 : Propriétés barrières en flux hélium des systèmes multicouches.	191
Tableau IV-10 : Impact sur les propriétés barrières en flux hélium de l'ajout de couches ALD et ALD-CP2.	191
Tableau IV-11 : Impact de la protection Cocoon sur les propriétés barrières en flux hélium par l'ajout de 4,5 μm de matériau composite CP2 en surface.	192
Tableau IV-12 : Propriétés barrières en flux vapeur d'eau des systèmes bicouche ALD-résine.....	194
Tableau IV-13 : Impact de la protection Cocoon sur les propriétés barrières en flux vapeur d'eau par l'ajout de 4,5 μm de matériau composite CP2 en surface.....	194
Tableau IV-14 : Exemple et classification des OLEDs (0,38") lors des tests de vieillissement climatique humide.	195
Tableau IV-15 : Vieillissement en condition climatique (60 °C, 90%HR) des substrats OLED en fonction de l'architecture d'encapsulation (° : lot OLED vert Tema_B).	196
Tableau IV-16 : Observation d'échantillons OLED après 48 h de stockage à 60 °C et 90 %HR. Comparaison des puces témoins avec des puces préalablement humidifiées à l'eau deionisée.	198
Tableau A-1 : Déplacement chimique en 29Si RMN des espèces Qn et Tn (dans le cas du MEMO) en fonction du taux d'hydrolyse.....	210
Tableau A-3 : Attribution des principaux pics d'absorption FTIR définis expérimentalement.....	212

L'application de la technologie OLED (diode électroluminescente organique) pour l'affichage est actuellement principalement portée par le marché des écrans de télévision et des smartphones. Les matériaux et les substrats utilisés permettent de produire des dispositifs légers, compacts, voire flexibles, possédant un excellent contraste image et une fréquence de rafraîchissement élevée. Les contraintes technologiques limitant l'industrialisation concernent la durée de vie des dispositifs. D'une part, les matériaux utilisés dans les structures OLEDs sont dégradés en présence d'eau et d'oxygène, il est donc essentiel de passiver le dispositif avec une structure de haute qualité barrière à l'atmosphère. D'autre part, il est nécessaire d'ajouter une protection mécanique en surface, sous forme de capot ou de protection monolithique, modulable en fonction de l'application visée. Ces travaux de thèse visent à développer une nouvelle conception de packaging, intégrant des nanocomposites organiques-inorganiques au sein de l'architecture d'encapsulation multicouche développée au CEA-LETI, et appliquée aux écrans de petite taille (microdisplays) OLED réalisés sur substrat silicium. Ces matériaux permettent de cumuler des propriétés d'ordinaire antagonistes ; celles de la phase organiques (flexible, déposable par voie liquide) et celles de la phase inorganique (barrière au gaz, résistance mécanique et chimique). Les résultats reposent sur le contrôle fin de la morphologie ; le procédé sol-gel a donc été choisi pour sa versatilité. Nous avons montré qu'il était possible de définir plusieurs formulations composites. L'une en particulier, basée sur des nanoparticules de silice intégrées dans une matrice polymère, s'est révélée compatible avec l'encapsulation monolithique des substrats OLED, permettant notamment la reprise de contact électrique. L'ajout de ce matériau au sein de l'architecture de passivation augmente la résistance barrière au gaz et, par extension, la durabilité des dispositifs en conditions climatiques sévères. Utilisé en tant que protection mécanique de surface, cette solution en couche mince n'atteint pas la résistance mécanique des capots de verre, mais permet malgré tout de protéger les substrats pendant toutes les phases de fabrication et de manipulation. L'avantage principal de cette solution packaging réside dans la diminution de l'épaisseur totale, augmentant le contraste en limitant fortement les pertes lumineuses, et ouvrant la porte aux substrats et dispositifs flexibles.

ABSTRACT

Due to the ongoing growth of smartphones and TVs displays markets, the application of OLED (Organic Light Emitting Diode) technology for displays has become a major center of interest. The materials and substrates used in such architectures allow to develop lightweight, compact and even foldable displays, demonstrating an excellent image quality and fast refresh rates. Currently, the technological drawbacks restricting the exploitation on industrial scale mainly concern the lifespan of the devices. First, materials used in OLED architecture are highly sensitive to moisture and oxygen ingress and require a high barrier encapsulation. In addition, a specific protection needs to be included to secure the device from mechanical failures. As so various options from glass lids to flexible barriers are likely to be considered depending on the intended use. This work deals with the production of OLED microdisplays deposited on silicon substrates, and aims to develop an alternative packaging solution, based on organic-inorganic nanocomposite layers, both on top and embedded into the multi-barrier passivation architecture previously developed at the CEA-LETI. Synergistic properties can be obtained from composite materials, enhancing the advantages of both the organic (flexibility, processability) and inorganic phase (barrier properties, mechanical and chemical resistance). As a high control on the morphology is required, the sol-gel process was therefore selected for its versatility. Several composite materials were designed. One selected formulation, based on silica nanoparticles dispersed in a polymer matrix, proved to be fully compatible with the monolithic encapsulation of OLED circuits, including, among other properties, the recovery of the electrical bonding. Passivation architectures using the composite as interface layer showed improved barrier properties as well as an enhanced durability of devices stored in warm and damp environment. Obviously, a thin hard-coat layer does not equal a glass lid in terms of mechanical resistance, yet our formulation provided a sufficient protection during the overall process and handling of the displays. The main advantages of this alternative packaging rely on the reduced thickness, increasing the contrast by minimizing the loss of luminous efficacy through guided mode and offering the prospect of flexible substrate manufacturing.

