

### L'électronique organique imprimée et flexible : l'apport des polymères

**Résumé** L'histoire de l'électronique organique basée sur le carbone  $sp^2$  et les polymères  $\pi$ -conjugués en particulier coïncide presque avec les 50 ans du Groupe Français des Polymères (GFP). Cet article retrace brièvement la genèse de ce domaine de recherche sur fond de l'hégémonie de l'électronique à base de silicium. L'avènement de l'électronique organique bénéficie des grandes découvertes du XX<sup>e</sup> siècle et des progrès constants en ingénierie des polymères, de concert avec le développement des nanosciences et nanotechnologies. Il montre aussi la contribution des technologies d'impression à l'essor de l'électronique organique imprimée sur de nombreux supports, de plus ou moins grandes tailles pouvant être flexibles, pour permettre de relever des défis importants pour notre société dans les secteurs de l'énergie, de l'environnement ou la santé.

**Mots-clés** **Électronique organique imprimée, polymères conducteurs, polymères électro-actifs, nanoscience, nanotechnologie, technologies d'impression.**

**Abstract** **Printed and flexible organic electronics: the contribution of polymers**

The history of organic electronics based on  $sp^2$  carbon and  $\pi$ -conjugated polymers in particular almost coincides with the 50 years' Anniversary of the French Group of Polymers (GFP). This article briefly reviews the genesis of this field of research in the shadow of the hegemony of silicon-based electronics. The advent of organic electronics benefits from the great discoveries of the 20<sup>th</sup> century and the steady progress in polymer engineering in concert with the development of nanosciences and nanotechnologies. This paper also shows the contribution of printing technologies to the development of organic electronics printed on numerous substrates, of varying sizes that can be flexible, enabling to meet important challenges for our society in the energy, environment or health sectors.

**Keywords** **Printed organic electronics, conducting polymers, electroactive polymers, nanoscience, nanotechnology, printing technologies.**

#### La contribution des polymères à l'industrie électronique actuelle à base de silicium

L'essor de l'industrie électronique à base de silicium est dû en partie à soixante-dix ans de développement en science et ingénierie des matériaux [1], plus précisément à la manipulation de la matière à l'état pur et à sa manipulation avec une extrême précision de l'échelle atomique jusqu'au niveau macroscopique et vice versa (approches « bottom-up » et « top-down »). Plus de sept décennies ont été nécessaires dans des disciplines telles que les nanosciences et les nanotechnologies pour développer les méthodes et techniques et nous permettre d'atteindre ainsi le niveau d'expertise actuel.

Les principales méthodes de fabrication de l'électronique silicium étaient et sont principalement basées sur des technologies et procédés sous (ultra)vide. Historiquement, la science et l'ingénierie des polymères ont contribué à deux étapes importantes. Au début des années 1960, l'ingénieur Jack S. Kilby, alors technicien chez Texas Instruments, a introduit la technologie de sérigraphie avec des encres à base de polymère pour la première fabrication d'un circuit électronique intégré 2D sur une surface de monocristal de silicium avec le concours de Robert Noyce, un de trois cofondateurs d'Intel (les deux autres étant Gordon Moore et Andrew Grove, l'ingénieur chimiste !). En l'an 2000, Jack S. Kilby a obtenu le prix Nobel de physique pour son travail fondateur sur la première fabrication de circuits électroniques intégrés [2]. Dans les années 1980, les professeurs C. Grant Willson, Jean-Marie Joseph Fréchet et Hiroshi Ito ont réalisé une invention révolutionnaire sur les « photoresists » au laboratoire de recherche d'IBM Almaden à San José en Californie [3]. Cette

invention a porté l'industrie électronique, concernant notamment la miniaturisation et l'élévation de la loi de Moore [4], jusqu'à aujourd'hui. Les inventeurs ont reçu de nombreux prix dont le « Japan Prize » en 2015 [5] et le « Charles Stark Draper Prize for Engineering » cette année [6] « *For the invention, development, and commercialization of chemically amplified materials for micro- and nanofabrication, enabling the extreme miniaturization of microelectronic devices* ».

Au cours des cent ans écoulés, la science et l'ingénierie macromoléculaires et supramoléculaires ont permis, notamment via la maîtrise de l'auto-assemblage, la création de matériaux avec un contrôle précis de la taille et de la forme, offrant ainsi des fonctionnalités supplémentaires à la matière qui la plupart du temps diffèrent et complètent celles des (macro)molécules individuelles (approche ascendante « bottom-up ») dont ils sont issus. La science et l'ingénierie macromoléculaires ont également connu des développements majeurs en raison des nombreuses avancées liées à la physique et à la physico-chimie de la matière molle [7]. Les outils et méthodes de cette partie de la nanoscience et de la nanotechnologie évoluent autour des disciplines de la chimie, la physique et la physico-chimie.

Par exemple, l'idée d'utiliser des copolymères à blocs est apparue comme une méthode pour réaliser des nanostructures électroniques [8-9] poussant les limites de la loi de Moore (5 nm), tout en gardant à l'esprit qu'aujourd'hui les microprocesseurs de nos smartphones et ordinateurs personnels ont des nanostructures de l'ordre de 7 à 10 nm. De plus, la même approche a été utilisée pour la nanostructuration des systèmes de stockage magnétiques [10], augmentant considérablement la capacité de stockage dont nous avons

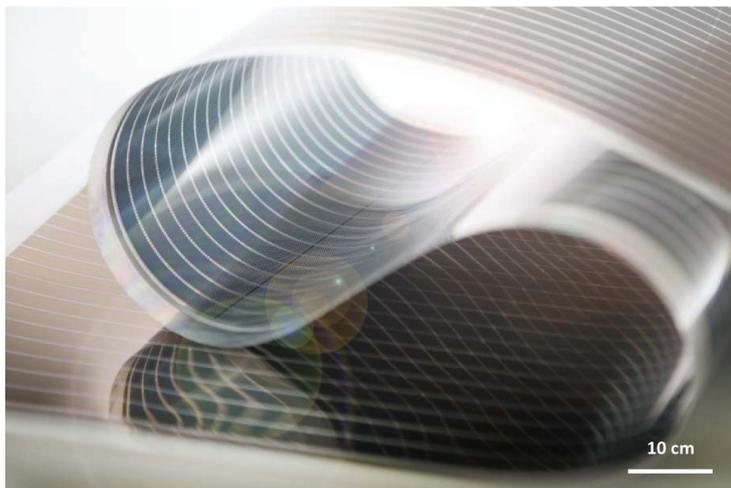


Figure 1 - Module photovoltaïque organique imprimé, flexible et léger ([www.asca.com](http://www.asca.com)). Image fournie par ARMOR (DR).

tant besoin aujourd'hui dans notre environnement personnel ou de travail.

## L'ère de l'électronique organique et la genèse de l'électronique imprimée flexible

### Les matériaux

Le domaine de la science des matériaux semi-conducteurs organiques basés sur le carbone  $sp^2$  a cinquante ans et a défié les communautés académiques et technologiques depuis sa création. Un aspect important de ce domaine est sa forte interdisciplinarité ; il a évolué grâce à la collaboration de physiciens de l'état solide, de chimistes des polymères, de physiciens et de chimistes théoriciens, d'ingénieurs en polymères, d'ingénieurs physiques et même d'ingénieurs électriciens. Malgré sa jeunesse, le domaine est très dynamique, aussi bien dans le monde académique qu'industriel.

Du point de vue académique, ce nouveau domaine a commencé au début des années 1960 comme une curiosité théorique et est resté ainsi jusqu'à la fin des années 1970 lorsque la découverte de la conductivité dans les polymères  $\pi$ -conjugués dopés (*i.e.* polyacétylène dopé) [11] a stimulé la course au développement des polymères conducteurs (prix Nobel de chimie décerné en 2000 aux professeurs Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid et Hideki Shirakawa) [12]. Le champ de l'électronique organique a décollé à la fin des années 1980 lorsque la nature semi-conductrice des polymères  $\pi$ -conjugués a été mise à profit pour les dispositifs électroluminescents [13] (*e.g.* poly(*p*-phénylène vinylène), PPV) et les transistors à effet de champ [14] (*e.g.* poly(thiophène), PTh). Au milieu des années 1990, les polymères semi-conducteurs ont aussi commencé à être utilisés au sein de couches actives pour les cellules solaires [15] (*e.g.* dérivés du PPV). Ce n'est que récemment que ces nouveaux matériaux sont entrés dans le domaine des capteurs et actionneurs pour des applications variées en bioélectronique pour les sciences de la vie, l'environnement et autres [16]. Il est important de noter dans ces derniers cas le rôle important joué par une autre famille de polymères, les polymères fluorés électro-actifs (*e.g.* polymères piézo- et ferroélectriques de type poly(fluorure de vinylidène), PVDF, ou poly(fluorure de vinylidène-co-trifluoroéthylène), P(VDF-co-TrFE)) [17].

### Processus de production

La technologie d'électronique organique imprimée flexible basée sur les matériaux semi-conducteurs en carbone  $sp^2$  combinée à des processus de production rentables sur de grandes surfaces permet de concevoir et de fabriquer des dispositifs, des composants et des systèmes aux caractéristiques uniques. La nature « molle » des matériaux organiques offre une meilleure compatibilité mécanique avec les substrats flexibles qui convient aux formats non plans souvent requis pour la fabrication de tels dispositifs et systèmes. Plus important encore, leur capacité à être formulés sous forme d'encre traitées avec les technologies d'impression existantes ouvre de nouveaux secteurs d'application et de nouveaux marchés grâce à leur faible épaisseur, leur légèreté, leur flexibilité, avec des processus de production respectueux de l'environnement et durables. Un exemple de concrétisation aboutissant à un produit innovant dans le domaine du photovoltaïque est illustré *figure 1*.

### Un marché dynamique et rentable

D'un point de vue socioéconomique, l'électronique organique imprimée flexible devrait générer 330 milliards de dollars en 2027. Selon le rapport d'IDTechEx intitulé « Organic & Printed Electronics Forecasts, Players & Opportunities 2007-2027 » [18], « *peu d'autres technologies auront dans ce secteur un impact aussi important au cours des vingt prochaines années* ». L'électronique organique va influencer les secteurs des industries d'impression et d'édition conventionnelles en produisant des matériaux d'emballage intelligents, des radio-étiquettes ou « tags RFID » (identification par radiofréquence) à bas prix, des livres électroniques, des étiquettes électroniques flexibles, de la signalisation et de grands écrans enroulables. De façon plus remarquable encore, les industries de l'éclairage et de l'énergie seront révolutionnées par la production de systèmes d'éclairage flexibles et de récupération d'énergie à faible consommation. En outre, le secteur de la santé est sur le point de voir un effet primordial grâce au développement de dispositifs de capteurs et d'actionneurs implantables et biocompatibles.

Les principaux critères à prendre en compte afin de développer l'électronique imprimée sont la compatibilité des différents matériaux dans une structure multicouche, les limitations technologiques en termes d'épaisseur de film, de largeur, de longueur et d'enregistrement des motifs entre les couches. Par rapport à la fabrication électronique conventionnelle, les technologies d'impression révolutionnent le domaine incroyable de l'électronique flexible/pliable en fournissant des voies rentables d'accès à de nombreux matériaux électroniques sur des substrats non plans à des températures compatibles. Des procédés simplifiés, moins de déchets, des coûts de fabrication plus faibles et des techniques de structuration plus simples rendent les technologies d'impression très attrayantes par rapport aux technologies de microfabrication standard utilisant notamment des technologies sous (ultra)vide.

La *figure 2* montre une sélection de technologies d'impression pertinentes utilisées dans le domaine de l'électronique imprimée. La possibilité d'obtenir un débit extrêmement élevé est due au fait que ces technologies conviennent à un processus de rouleau à rouleau. Le substrat flexible est introduit à partir d'un rouleau et le produit imprimé est stocké sur un rouleau cible. La nature continue de ce type de processus offre un grand potentiel de débit élevé et un faible coût par unité de surface.

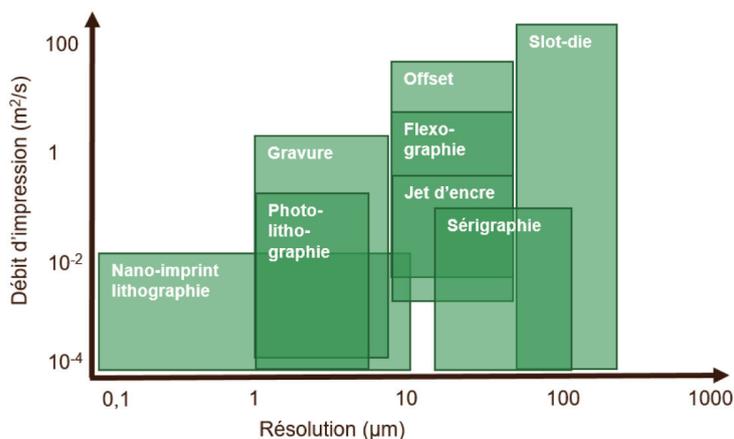
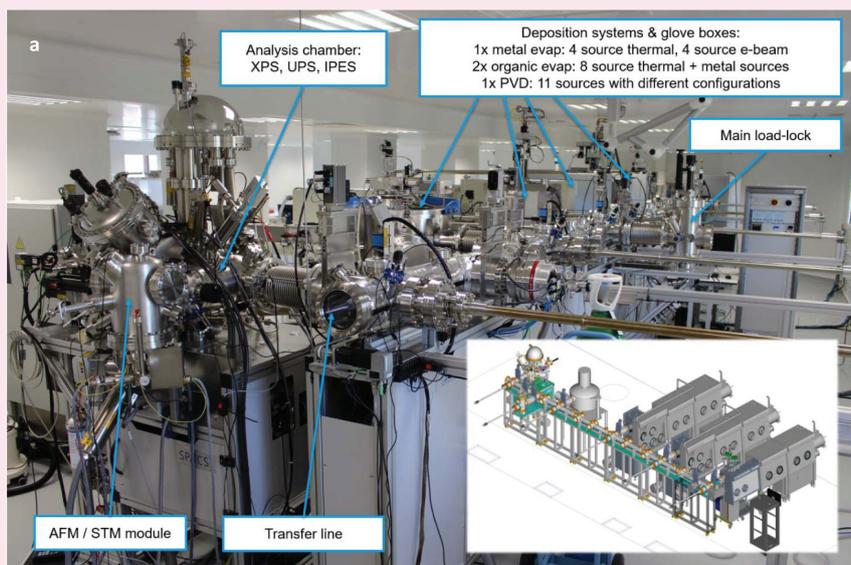


Figure 2 - Une sélection de technologies d'impression pertinentes en électronique imprimée. Pour chaque application, il convient de trouver un compromis entre les exigences en matière de la taille caractéristique, mais aussi d'épaisseur du film et de débit (les valeurs ne sont pas issues de données réelles, cf. [19]) vs. les caractéristiques (e.g. viscosité) des encres formulées de polymères semi-conducteurs et électro-actifs.

Pour de nombreuses applications, un compromis entre vitesse et précision peut être trouvé en choisissant la technologie de revêtement appropriée. Le passage à l'échelle de production industrielle reste cependant délicat. À grande échelle et à des vitesses plus élevées, l'alignement précis de plusieurs couches les unes sur les autres devient un défi et des phénomènes tels que le séchage ou le durcissement des encres, leur stabilité à l'air et le contrôle de la contamination deviennent plus difficiles à gérer. En outre, tous les nouveaux matériaux qui montrent des efficacités et de bons rendements sur de petites échelles de laboratoire doivent également subir des tests compatibles avec des procédés de mise en forme industriels en vue de leur industrialisation. Ainsi, il est clair que le développement du domaine de l'électronique imprimée/flexible/organique ne repose pas seulement sur une approche multidisciplinaire, mais aussi sur une approche multi-échelle. Cela peut entraîner des investissements importants et peut être relativement décourageant pour les nouveaux acteurs dans ce domaine. Qu'il s'agisse d'un grand fournisseur de

### L'EquipEx ELORPrintTec

L'installation ELORPrintTec (EquipEx Université de Bordeaux) pour l'électronique organique imprimée a été créée avec la philosophie d'une approche pluridisciplinaire et multi-échelle unique en son genre. La recherche académique/industrielle et la fabrication de prototypes vont de pair dans un seul environnement de haute technologie. La figure a montre un outil de dépôt de couches minces organique(s)/inorganique(s) sous ultraviolette, ainsi que tous les équipements de caractérisation des surfaces/interfaces.



Dans la plateforme ELORPrintTec, l'entreprise ISORG réalise un détecteur d'empreintes dans le cadre de travaux de R & D. Cette application est le fruit d'une véritable « réussite à la française » et fait référence sur le marché mondial des capteurs flexibles et « intelligents ». ISORG vient notamment d'investir dans un site de fabrication à grande échelle à Limoges (salle blanche de 1 000 m<sup>2</sup> avec équipements d'impression haute technologie à l'échelle industrielle) afin de conquérir de nouveaux marchés (figure b).



Image d'un détecteur d'empreintes digitales basé sur des photodiodes organiques flexibles dans un habitacle automobile réalisé par la société ISORG.

matériaux, d'une société d'impression multinationale ou d'une petite startup, il est toujours difficile de couvrir toute l'étendue des disciplines et de l'échelle nécessaires pour mettre de nouveaux produits sur le marché. Dans ce contexte, il est important d'avoir une synergie entre les différents acteurs du domaine. L'organisation en réseaux ou en projets collaboratifs est une stratégie largement utilisée. Les plateformes de recherche jouent également un rôle crucial pour combler le fossé entre les différentes disciplines concernées et rapprocher la recherche universitaire et le développement industriel. Ainsi, les Investissements d'Avenir ont permis à la communauté française de se doter d'une plateforme incomparable dédiée à l'électronique organique flexible et imprimable, l'EquipEx ELORPrintTec (voir encadré).

### Au cœur des défis

L'électronique organique imprimée et flexible est un domaine dynamique qui attend de nombreux développements au cours des prochaines décennies, avec des applications dans de nombreux secteurs tels que l'énergie, la santé et l'environnement, mais aussi dans la course à la révolution numérique – nous assistons déjà à l'introduction de produits dans notre quotidien.

Dans les années à venir, et dans la continuité des apports et contributions du Groupe français d'études et d'applications des polymères (GFP) au cours des cinquante dernières années en la matière, il est important de poursuivre nos efforts de formation et de recherche. Il est possible de s'appuyer sur des ouvrages d'enseignement du GFP ou sur le manuel sur l'électronique des polymères [20] pour apprendre les aspects élémentaires de la chimie, de la physico-chimie, de la physique des polymères et des concepts de dispositifs. Un autre aspect important est de continuer à innover dans le domaine des polymères  $\pi$ -conjugués et autres polymères pour l'électronique, mais aussi et surtout de concevoir des polymères aux propriétés optoélectroniques à partir de ressources renouvelables, qui soient recyclables et respectueux de l'environnement. Les scientifiques travaillant dans ce domaine sont déjà sensibles et pleinement conscients des enjeux futurs et défis à relever pour notre société [21]. Cette aventure ne fait que commencer...

Les auteurs remercient les Investissements d'Avenir, l'Initiative d'Excellence EquipEx ELORPrintTec ANR-10-EQPX-28-01, la région Nouvelle-Aquitaine, le CNRS, Bordeaux INP et l'Université de Bordeaux, ainsi que les sociétés Arkema, ARMOR et ISORG.

- [1] International Technology Roadmap for Semiconductor Technology, [www.itrs2.net](http://www.itrs2.net)
- [2] [www.nobelprize.org/prizes/physics/2000/kilby/facts](http://www.nobelprize.org/prizes/physics/2000/kilby/facts)
- [3] C.G. Willson, H. Ito, J.M.J. Fréchet, L'amplification chimique appliquée au développement de polymères utilisables comme résines de lithographie, Colloque international sur la microlithographie, *Microcircuit Engineering*, **1982**, 82, p. 261.
- [4] G.E. Moore, Cramming more components into integrated circuits, *Electronics*, **1965**, 38, p. 114-117.
- [5] [www.japanprize.jp/data/prize/2013/e\\_1\\_achievements.pdf](http://www.japanprize.jp/data/prize/2013/e_1_achievements.pdf)
- [6] [www.nae.edu/55291/DraperWinners#tabs](http://www.nae.edu/55291/DraperWinners#tabs)
- [7] O. Ikkala, G. ten Brinke, Functional materials based on self-assembly of polymeric supramolecules, *Science*, **2001**, 295, p. 2407-09.
- [8] *Directed Self-assembly of Block Co-polymers for Nano-manufacturing*, 1st ed., R. Gronheid, P. Nealey (eds), Elsevier, **2015**.
- [9] K. Aïssou, M. Mumtaz, G. Fleury, G. Portale, C. Navarro, E. Cloutet, C. Brochon, C.A. Ross, G. Hadziioannou, Sub-10 nm features obtained from directed self-assembly of semicrystalline polycarbosilane-based block copolymer thin films, *Adv. Mater.*, **2015**, 27, p. 261-265.
- [10] E.A. Dobisz et al., Patterned media: nanofabrication challenges of future disk drives, *Proceedings of the IEEE*, 2008, 96, p. 1836-46.
- [11] C.K. Chiang et al., Electrical conductivity in doped polyacetylene, *Phys. Rev. Lett.*, **1977**, 39, p. 1098-1101.
- [12] [www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2000/summary](http://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2000/summary)
- [13] J.H. Burroughes et al., Light-emitting diodes based on conjugated polymers, *Nature*, **1990**, 347, p. 539-541.
- [14] F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, P. Srivastava, All-polymer field-effect transistor realized by printing techniques, *Science*, **1994**, 265, p. 1684-86.
- [15] G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions, *Science*, **1995**, 270, p. 1789-91; J.J.M. Halls et al., Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks, *Nature*, **1995**, 376, p. 498-500.
- [16] M. Berggren, A. Richter-Dahlfors, Organic bioelectronics, *Adv. Mat.*, **2007**, 19, p. 3201-13; R.M. Owens, G.G. Malliaras, Organic electronics at the interface with biology, *MRS Bulletin*, **2010**, 35, p. 449-456.
- [17] T. Soulestin et al., Vinylidene fluoride- and trifluoroethylene-containing fluorinated electroactive copolymers: how does chemistry impact properties?, *Prog. Polym. Sci.*, **2017**, 72, p. 16-60.
- [18] [www.idtechex.com/research/reports/organic\\_and\\_printed\\_electronics\\_forecasts\\_players\\_and\\_opportunities\\_2007\\_2027\\_000174.asp](http://www.idtechex.com/research/reports/organic_and_printed_electronics_forecasts_players_and_opportunities_2007_2027_000174.asp)
- [19] *OE-A Roadmap for Organic and Printed Electronics*, 8<sup>th</sup> ed., **2020**.
- [20] M. Geoghegan, G. Hadziioannou, *Polymer Electronics*, Oxford University Press, **2013**.
- [21] L. Giraud, S. Grelier, E. Grau, G. Hadziioannou, C. Brochon, H. Cramail, E. Cloutet, Upgrading the chemistry of  $\pi$ -conjugated polymers toward more sustainable materials, *J. Mater. Chem. C*, **2020**, 8, p. 9792-9810, <https://doi.org/10.1039/d0tc01645d>.

**Wiljan SMAAL**, ingénieur de recherche chez ELORPrintTec, **Éric CLOUTET**, directeur de recherche au CNRS à l'Université de Bordeaux, et **Georges HADZIOANNOU\***, professeur à l'Université de Bordeaux.

\*Georges.Hadziioannou@u-bordeaux.fr  
Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, UMR 5629, CNRS-Université de Bordeaux-Bordeaux INP, Pessac.

Retrouvez-nous en ligne !

**lactualitechimique.org**

Archives, actus, photothèque...