

L'électronique imprimée pour un monde connecté



Date de création : octobre 2010

Implantation : siège social et site de production à Rousset, bureaux commerciaux à Paris, Tokyo (Japon) et aux États-Unis

Secteur d'activité : conception et fabrication de nanomatériaux

Technologie : nanotechnologies

Fondatrice : Corinne Versini

Financement, subventions, crédits : fonds propres, investisseurs privés, Europe (H2020), Bpifrance, Région, Crédit d'impôt recherche, banques...

Produits : nanosolutions prêtes à l'emploi pour les industries de l'électronique imprimée, l'Internet des objets (IoT) et les énergies renouvelables

Une ambition : rester le leader technologique mondial des nanomatériaux pour l'électronique imprimée flexible, l'IoT et les énergies renouvelables, et participer ainsi activement au remplacement des métaux/matériaux rares par des nanomatériaux innovants facilement disponibles

• www.genesink.com

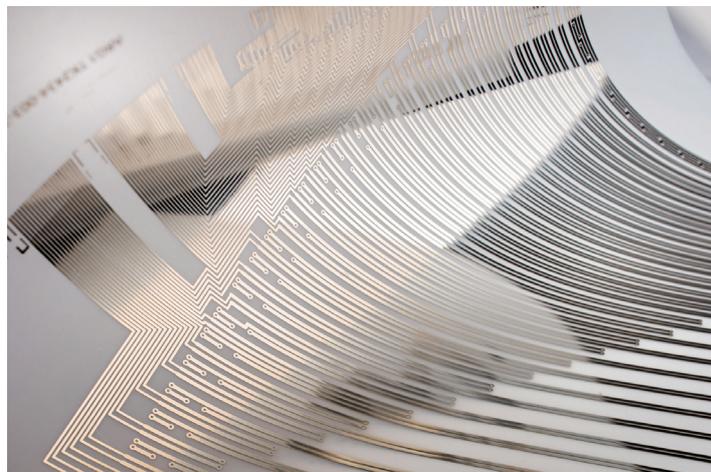


Figure 1 - Impression haute définition par sérigraphie avec des encres argent de Genesink.

Trois zones géographiques se partagent le marché de l'électronique imprimée dans le monde : l'Asie-Pacifique en détient 56 %, l'Europe 28 % et l'Amérique du Nord 16 %. En 2017, ce marché a atteint 16,5 milliards de dollars et il est estimé à 44,2 milliards de dollars en 2021 [2].

L'électronique imprimée : vers de nouveaux marchés

L'électronique traditionnelle utilise des procédés soustractifs comme la photolithographie pour la fabrication de dispositifs électroniques. Les procédés lithographiques se font en plusieurs étapes : traitements chimiques, application d'un polymère photorésistant et son ablation, etc. C'est un procédé onéreux, complexe, long, dangereux pour l'environnement et générant de nombreux déchets.

Les procédés d'impression comme la sérigraphie, le jet d'encre, l'héliogravure et la flexographie sont utilisés aujourd'hui pour la fabrication de dispositifs électroniques flexibles. Ils constituent une alternative aux procédés de fabrication lithographiques classiques à base de silicium et ont plusieurs avantages :

- méthodes de dépôts additives ne générant pas de déchets ;
- haute conductivité avec de faibles quantités d'encres conductrices déposées ;
- rapidité et grande capacité de production ;
- production de dispositifs électroniques à grande échelle et sur une grande surface ;
- utilisation d'une large gamme de supports (flexibles et rigides) et de natures différentes : polymères, verres, céramiques, etc. ;
- nouvelles possibilités d'applications : OLED, capteurs, cellules photovoltaïques organiques (OPV), IoT, antennes.

Grâce à sa flexibilité et à sa souplesse, l'électronique imprimée permet de dépasser les possibilités de l'électronique traditionnelle. En effet, de nouvelles applications émergent et deviennent accessibles.

L'électronique traditionnelle a pendant longtemps repoussé les limites techniques pour permettre le développement de systèmes toujours plus petits et performants. Certaines limites restent tout de même difficiles à dépasser pour l'électronique traditionnelle, notamment les problématiques liées à la flexibilité des circuits et à leur poids. L'émergence de l'électronique imprimée permet de dépasser ces limites en proposant de réaliser des applications électroniques sur des supports souples ou 3D. L'utilisation de ces supports souples permet de réduire le poids des systèmes tout en apportant une haute flexibilité aux circuits.

Le marché de l'électronique imprimée couvre plusieurs domaines d'activités, entre autres l'automobile (luminaires OLED, affichage...), l'Internet des objets (montres intelligentes, smartphones, bâtiments intelligents...), le biomédical (capteurs, affichage, OLED pour luminothérapie...), le packaging (capteurs, luminaires...), etc. [1].



Figure 2 - L'IoT pour un monde connecté.

L'Internet des objets (IoT)

Pour satisfaire les besoins d'un monde toujours plus mobile, plus connecté, plus « intelligent », de nouvelles technologies émergent telles que l'Internet des objets, ou IoT pour « Internet of things ». Aujourd'hui des affichages (« displays »), des sources d'énergie photovoltaïque et des antennes RFID (« radio frequency identification ») sont intégrés dans les objets du quotidien comme les téléphones portables, les montres et lunettes connectées, les appareils auditifs, le packaging, etc. Tout cela devient possible grâce à l'électronique imprimée. Le marché de l'IoT est estimé à 520 milliards de dollars en 2021 [3].

GenesInk propose des solutions d'encre conductrice à base de nanoparticules répondant aux contraintes de flexibilité et de transparence de l'IoT. Avec sa gamme de produits SmartInk, l'avenir de l'électronique sera vert, léger, flexible et connecté.

Les diodes électroluminescentes organiques (OLED)

La technologie des diodes OLED constitue l'une des applications les plus prometteuses dans le domaine de l'électronique imprimée. En effet, l'éclairage OLED offre de grandes possibilités de design incluant les couleurs, la forme et le substrat. Les OLED peuvent être utilisées dans divers champs d'applications comme l'automobile (éclairage intérieur et phares), le packaging, les télévisions, etc. Grâce à l'électronique imprimée, des OLED large surface et de toutes formes sont accessibles aujourd'hui. Le marché des « OLED lighting » est estimé à 2,5 milliards de dollars en 2027.

GenesInk offre une large gamme d'encre pour les différentes couches des OLED : transporteuses de charges, électrodes transparentes (figure 3) et les électrodes supérieures (« top electrode »).

Les cellules photovoltaïques organiques (OPV)

Les cellules photovoltaïques organiques, ou OPV pour « organic photovoltaic », présentent un immense potentiel grâce à leur faible coût de production, leur flexibilité et leurs performances. Elles ont connu des progrès importants au cours des deux dernières années : une efficacité accrue, le développement de modules semi-transparents et des durées de vie allant jusqu'à vingt ans. La capacité de production a augmenté, ce qui a permis l'achat en ligne de modules OPV flexibles à bas prix et la construction d'un plus grand nombre d'installations et d'intégrations au bâtiment. Le marché de l'OPV est estimé à 1,8 milliard de dollars en 2022 [4].

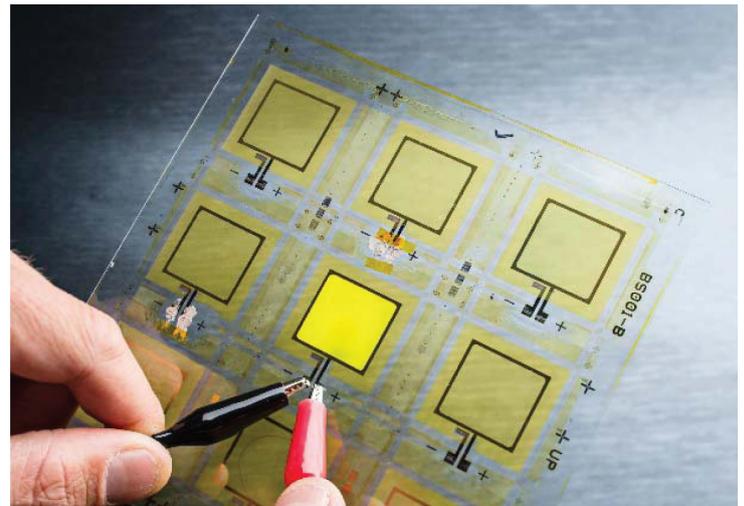


Figure 3 - Première OLED transparente fabriquée avec une encre semiconductrice GenesInk.

Pour l'implantation et la production en masse des OPV, les coûts de production, l'efficacité et la stabilité à long terme sont cruciaux. Leur production est basée sur l'utilisation de produits fondamentaux tels que les encres semi-conductrices et conductrices pour le marché de l'électronique imprimée.

GenesInk offre pour le marché des OPV une variété de nanoencres destinées à la fabrication des électrodes de transport d'électrons (ETL) et de transport de trous (HTL), ainsi que des électrodes transparentes et des top électrodes (figure 4).

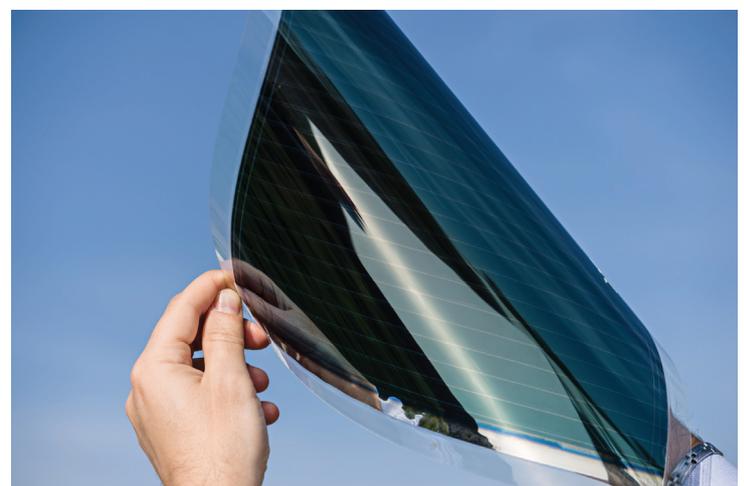


Figure 4 - Cellules photovoltaïques organiques.



Figure 5 - Antenne RFID souple imprimée sur PET avec une encre conductrice d'argent de GenesInk.

Les encres à base d'argent : le duel nano vs. micro

L'électronique imprimée utilise traditionnellement des pâtes à base de microparticules d'argent pour la réalisation d'applications électroniques. Depuis plusieurs années, l'émergence des encres nanoparticulaires permet de repousser les possibilités offertes par l'électronique imprimée en ouvrant la voie à de nouvelles fonctions et applications.

SmartInk, la gamme pour l'électronique imprimée

GenesInk a développé une large gamme d'encres argent destinées aux applications de l'Internet des objets, des antennes (figure 5), des électrodes transparentes, OPV, OLED, etc. Ces encres sont adaptées, par leurs propriétés physico-chimiques, à différents procédés d'impression : jet d'encre, sérigraphie, héliogravure, flexographie, spray, aérosol.

Pour le jet d'encre, les encres de GenesInk sont aussi bien compatibles avec des imprimantes de laboratoire comme la Dimatix DMP2800 qu'avec des têtes d'impression industrielles type Ricoh Gen5 ou KM1024LHB.

Pour la sérigraphie, la société a développé trois gammes d'encres argent :

- encre Ag sérigraphie classique, conductrice à partir de 120 °C ;
- encre Ag sérigraphie basse température, conductrice à partir de 60 °C ;
- encre Ag sérigraphie basse température et haute viscosité, conductrice à partir de 60 °C et qui se caractérise par sa haute viscosité permettant de déposer des lignes de 40 µm de largeur.

D'autres encres Ag destinées aux divers procédés d'impression sont également développées et commercialisées par GenesInk :

- pour le procédé spray, notamment des encres à base de nanofils d'argent destinées à des applications électrodes transparentes ;
- pour la flexographie et l'héliogravure, permettant d'atteindre des largeurs de lignes très basses (< 50 µm) et donc des résolutions élevées.

SmartInk : les encres conductrices

Les produits développés par GenesInk de la gamme SmartInk constituent la solution idéale pour l'impression d'encres conductrices. Ils sont compatibles avec des conditions de recuit à très basse température permettant l'utilisation de substrats flexibles comme le polyéthylène téréphtalate (PET), le polyéthylène naphthalate (PEN) et le polycarbonate (PC).

Cette gamme d'encres, surtout utilisée pour la fabrication de circuits conducteurs, antennes, électrodes, capteurs, etc., présente plusieurs avantages. En effet, elles sont écologiques et sans aucun danger pour l'opérateur (pas de substances nocives, toxiques et CMR), faciles à mettre en œuvre (impression et nettoyage) et permettent des recuits à faible température (60 à 150 °C). Elles permettent également d'atteindre des résistivités électriques très faibles (jusqu'à 2,5 µΩ·cm) ainsi que des résolutions élevées (largeur de ligne < 30 µm), de réduire l'utilisation de matières premières d'un facteur 2 au moins, de réaliser des dépôts hautement flexibles (jusqu'à 3 mm de rayon de courbure) et elles sont compatibles avec divers procédés de recuit (IR, photonique, four à convoyeur, four industriel). Les encres GenesInk sont basées sur des nanoparticules, ce qui leur confère des avantages supplémentaires comparées aux pâtes d'argent classiques grâce à leur grande surface spécifique et à leur finesse.

• Surface spécifique et conductivité

La surface spécifique correspond à la surface du matériau rapportée à sa masse. Une des propriétés avantageuses des nanoparticules est de présenter une grande surface spécifique par rapport aux particules de taille plus élevée (figure 6).

Les dépôts réalisés avec des pâtes d'argent présentent une forte porosité due au mauvais empilement des microparticules. Les encres nanoparticulaires ont l'avantage de créer des dépôts très peu poreux grâce à une meilleure organisation des nanoparticules et la création de réseaux denses, homogènes et continus après recuit. Les nanoparticules sont également plus sensibles à la température et vont initier une coalescence à plus basse température que les microparticules, ce qui permet d'améliorer les contacts entre particules et de densifier le dépôt. En effet, les nanoparticules ont des températures de fusion largement inférieures à celles des microparticules. Par exemple, la température de fusion de l'argent « bulk » est de 967 °C ; elle est réduite à moins de 200 °C pour des nanoparticules de diamètre inférieur à 30 nm [5].

• Économie et démarche durable : les nanoparticules plus performantes que les microparticules

La conductivité obtenue avec des encres nanoparticulaires est dix fois meilleure que celle obtenue avec des microparticules

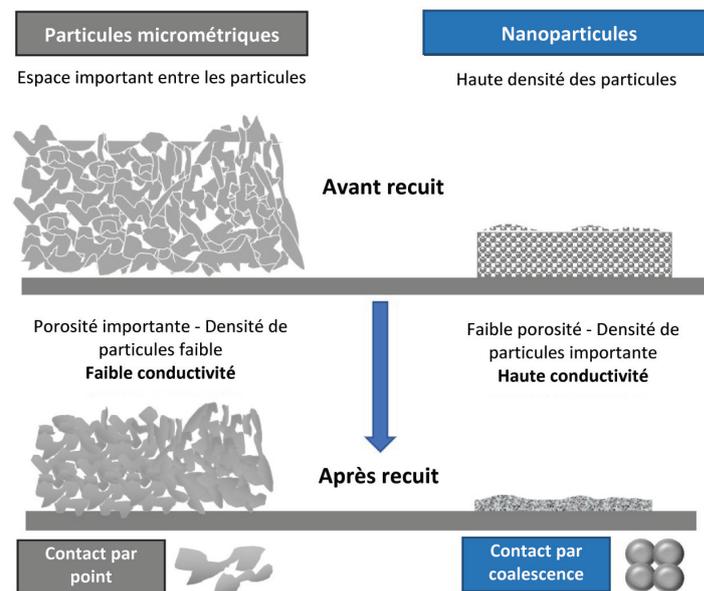


Figure 6 - Comparaison des microparticules et des nanoparticules avant et après recuit.

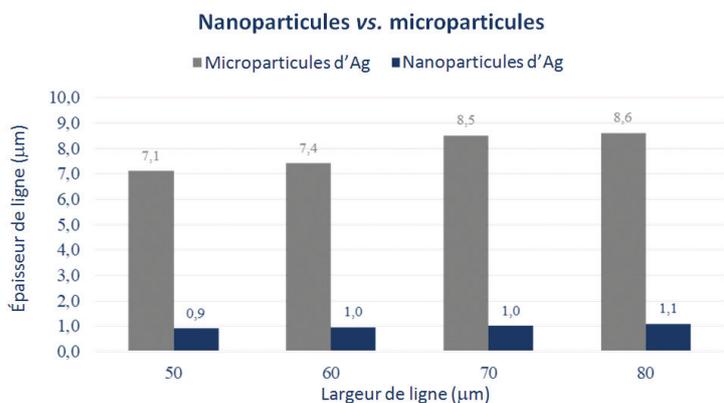


Figure 7 - Économie de matière réalisée avec les nanoparticules d'argent comparées aux microparticules d'argent.

d'argent pour une même température de recuit. Cela signifie que pour obtenir des performances équivalentes, ce procédé nécessite dix fois moins d'encre.

Une étude menée par deux acteurs de l'industrie photovoltaïque organique montre que pour obtenir les mêmes résistances carrées, il faut déposer dix fois moins d'argent avec une encre à base de nanoparticules qu'avec une encre conventionnelle à base de particules micrométriques (figure 7 et tableau I).

Grâce à l'utilisation des encres à base de nanoparticules d'argent, les coûts sont réduits mais aussi la quantité d'argent utilisée, ce qui s'inscrit dans une démarche plus durable.

• Un pas vers l'électronique souple

Les encres à base de nanoparticules d'argent ont des performances conductrices plus élevées comparées à leurs homologues micrométriques et cela même à basse température, ce qui les rend adaptées à des applications sur des polymères souples ne supportant pas des températures de recuit supérieures à 150 °C comme le PET, le PEN et le PC.

De plus, des épaisseurs élevées confèrent au dépôt une certaine fragilité qui n'est pas compatible avec l'électronique flexible. Grâce aux faibles épaisseurs déposées, les encres à base de nanoparticules offrent la possibilité d'imprimer

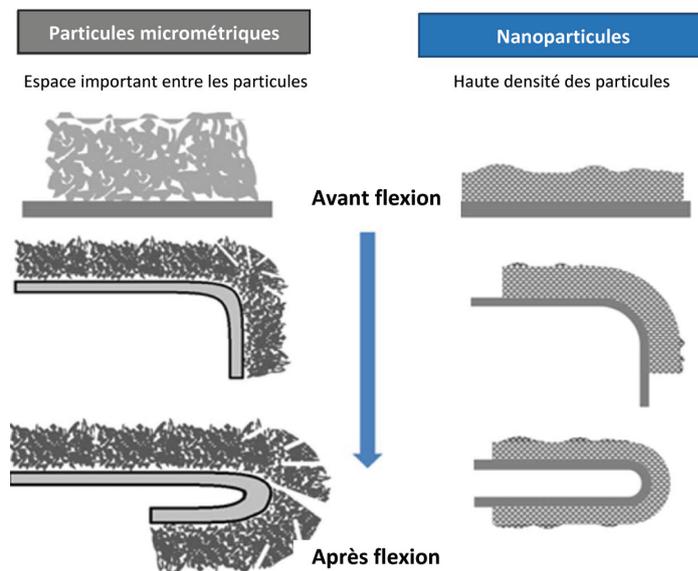


Figure 8 - Comparaison des microparticules et des nanoparticules avant et après flexion.

sur des substrats plastiques, ouvrant les portes du marché de l'électronique souple et pliable (figure 8).

• Les nanoparticules pour un état de surface amélioré

Une encre à base de nanoparticules permet d'obtenir des dépôts plus lisses ; le rendu est brillant avec un effet miroir. Cela permet d'éviter les courts-circuits avec d'éventuelles couches supérieures. Grâce à ce gain en homogénéité, ces encres ont des conductivités supérieures aux pâtes d'argent à des températures de recuit inférieures à 150 °C (tableau II).

La gamme HeliosInk à base de semi-conducteurs inorganiques

Les encres à base de nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) et d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (AZO) ont été développées pour des fonctions de couches ETL (voir encadré). Elles permettent de fabriquer des panneaux photovoltaïques légers et flexibles à l'aide de techniques d'impression conventionnelles : « slot die » (enduction), jet d'encre

Tableau I - Économie de coût réalisée avec les nanoparticules d'argent comparées aux microparticules d'argent.

	Encre d'argent GenesInk à base de nanoparticules (55 % de solide)	Pâte d'argent à base de microparticules (80 % de solide)
Épaisseur après recuit	1 000 nm	7 979 nm
Surface d'encre	1 000 000 mm ² par m ²	1 000 000 mm ² par m ²
Volume d'argent recuit	1 000 mm ³	7 979 mm ³
Masse d'argent déposée	6 g	49 g
Masse d'encre déposée	11 g	62 g
Différence d'argent déposé par m ² (%)	- 82 %	

Tableau II - Comparaison des conductivités des nanoparticules et des microparticules d'argent.

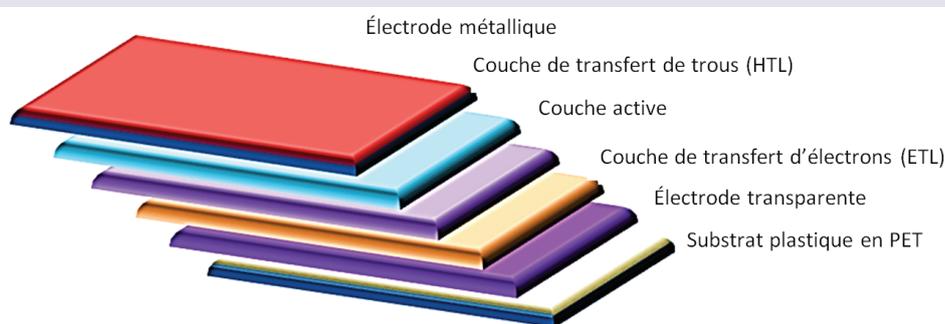
Température de recuit	Conductivité Pâte d'argent classique à base de particules micrométriques	Conductivité Encre GenesInk à base de nanoparticules
60 °C	25 mOhm/sq/mil	5,5 mOhm/sq/mil
130 °C	15 mOhm/sq/mil	3 mOhm/sq/mil

Des nano-encre pour des applications OLED et OPV

Un module OPV ou OLED est formé de cinq couches fonctionnelles principales [a] (voir *figure*) :

- **L'électrode transparente**, généralement un oxyde d'indium et d'étain. De nouvelles solutions à base de grille d'argent ou de nanofils d'argent sont en train d'émerger. En effet, GenesInk offre actuellement sur le marché des OLED et OPV des encres conductrices pour électrodes transparentes à base de nanofils d'argent imprimables par spray ou slot die.
- **La couche de transport d'électrons** (ETL : « electron transport layer ») transfère les électrons générés au niveau de la couche active. Dans ce domaine, GenesInk offre deux solutions commerciales : des encres à base de ZnO et des encres à base de AZO. GenesInk a également développé des connaissances dans les tests de performances et de stabilité de ces encres en modules OPV et OLED avec et sans encapsulation. Les modules OPV fabriqués avec les encres AZO et ZnO GenesInk présentent des performances photoélectriques importantes variant de 6 à 18 % en fonction des différentes couches actives utilisées dans les dispositifs.
- **La couche active**, constituée de deux matériaux – donneur et accepteur d'électrons – forme la couche intermédiaire donneur/accepteur.
- **La couche de transport de trous** (HTL : « hole transport layer ») transporte les trous créés au niveau de la couche active une fois qu'un électron est extrait. Concernant les couches HTL, GenesInk offre sur le marché des encres à base d'oxyde de tungstène (WO₃) capables de remplacer le PEDOT:PSS. En effet, les industriels de l'OPV et de l'OLED essaient de remplacer le PEDOT:PSS à cause de son instabilité. Ces encres WO₃ sont compatibles avec les couches d'électrodes transparentes et la couche active d'un module OPV ou OLED. Elles sont en cours de développement et seront lancées sur le marché prochainement.
- **L'électrode métallique** recueille le courant généré. Les encres à base de nanoparticules d'argent de GenesInk, notamment les encres de sérigraphie, peuvent être utilisées en tant que top électrodes dans les OLED et les OPV.

[a] Yin Z., Wie J., Zheng Q., *Interfacial materials for organic solar cells: recent advances and perspectives, Adv. Sci.*, 2016, p. 1500362.



Structure de base du dispositif OLED ou OPV en configuration inversée.

et sérigraphie. Les encres de GenesInk à base de nanoparticules de ZnO et de AZO permettent la fabrication de dispositifs OPV pouvant atteindre des niveaux de performance très élevés (efficacité de la cellule (PCE) de 6 à 17 %) [6] selon la couche active, le type de structure (inversé, standard) et d'autres facteurs. Des couches très minces (20 à 80 nm) ainsi que de très petites quantités de matériaux sont suffisantes pour obtenir des efficacités de cellules (PCE) élevées. Le *tableau III* montre les propriétés principales des nanomatériaux ZnO et AZO fabriqués au sein de GenesInk.

Une comparaison des encres à base de nanoparticules de ZnO et de AZO de GenesInk avec d'autres encres commerciales montre qu'elles permettent d'obtenir des dispositifs OPV ayant des performances équivalentes, voire meilleures par rapport aux références concurrentes (*tableau IV*).

De plus, des chercheurs du CSEM (Centre Suisse d'Électronique et Microtechnique) en Suisse ont pu récemment fabriquer des cellules OPV en tandem avec une structure de gestion de l'éclairage supplémentaire. Des encres à base de nanoparticules de ZnO fabriquées par GenesInk ont été utilisées comme couche ETL. Le dispositif en tandem fabriqué (*figure 9*) en utilisant le ZnO de GenesInk affiche des PCE allant jusqu'à 10 % [6].

Tranductive®, l'alternative à l'ITO

L'une des couches principales des modules OPV et OLED est l'électrode transparente (voir *encadré*). Des

applications telles que les smartphones, les tablettes ou encore les écrans de télévision font également appel à des films transparents conducteurs : les affichages OLED (« display »). La solution la plus répandue à l'heure actuelle pour fabriquer ces films est l'oxyde d'indium-étain (ITO). En film mince, ce matériau permet d'obtenir un bon compromis entre transparence et conductivité. Toutefois, la quantité limitée d'indium disponible, associée à la fragilité et au manque

Tableau III - Principales propriétés des encres de GenesInk à base de nanoparticules de ZnO et de AZO.

	WF (eV)	Épaisseur déposée	Conductivité (avant illumination)	Conductivité (après illumination)
ZnO	4,0 ± 0,1	~ 20 nm	~ 10 ⁻⁸ S/cm	~ 10 ⁻³ S/cm
AZO	3,6 ± 0,1	~ 80 nm	~ 10 ⁻⁷ S/cm	~ 10 ⁻¹ S/cm

Tableau IV - Performance électronique des encres de GenesInk à base de nanoparticules de ZnO et de AZO par rapport aux références existantes sur le marché.

	Technique d'impression	PCE (%)	FF (%)	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)
Référence	Déposition sous vide	5	60	0,82	13
DZ01015 (AZO)	Jet d'encre	6	56	0,81	13
DZ41021 (AZO)	Slot die (enduction)	6	65	0,75	13
SZ01034 (ZnO)	Jet d'encre	7	69	0,78	13
SZ41029 (ZnO)	Slot die (enduction)	8	72	0,82	14

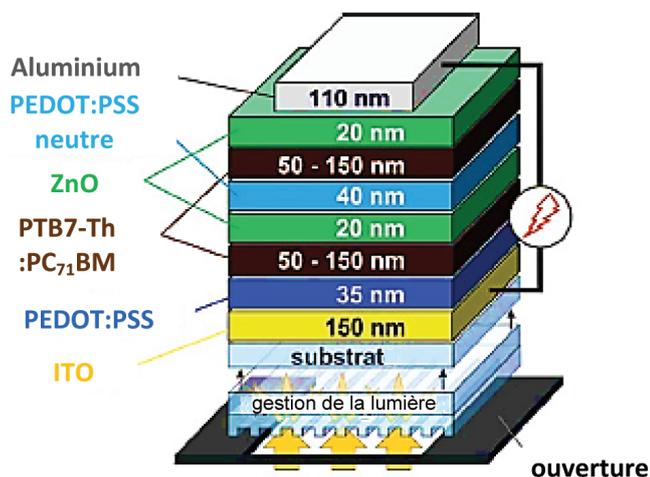


Figure 9 - Couches de cellule tandem avec structure de gestion de la lumière supplémentaire (d'après [6]).

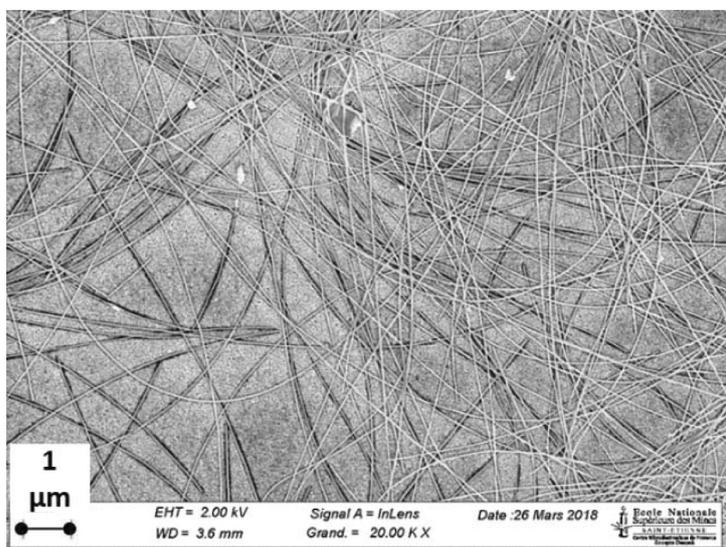


Figure 10 - Solution Transductive® vue au microscope électronique.

de flexibilité des couches minces de ITO poussent les fabricants à rechercher des alternatives. En particulier, on observe une montée en puissance du marché des dispositifs électroniques flexibles ; Samsung et Huawei ont prévu de sortir les premiers smartphones pliables en 2019. Cela est rendu possible par le développement de films transparents conducteurs sur des substrats plastiques. La technologie basée sur des nanofils d'argent est la meilleure candidate pour remplacer ITO. C'est dans cette optique que GenesInk a développé la gamme Transductive® (figure 10).

Ces encres peuvent être déposées par les méthodes standards d'impression et adaptées à des substrats plastiques grâce à leur faible température de séchage (< 100° C). Après leur dépôt, on obtient une conductivité équivalente à des films de ITO tout en conservant une excellente transparence. Les films obtenus avec Transductive® permettent d'avoir une surface très lisse (rugosité < 10 nm) assurant une interface plane entre les couches, et ainsi des performances optimales (tableau V).

Afin de simplifier les procédés de fabrication des dispositifs OPV et OLED, GenesInk a développé la gamme Transductive® ETL. Il s'agit d'une solution « 2 en 1 » qui permet de déposer en même temps la couche transparente conductive et la couche ETL (tableau V).

Tableau V - Propriétés des encres Transductive® (CS41217-19) et Transductive® ETL (CS41220-22) à base de nanofils d'argent pour les électrodes transparentes.

Référence de l'encre	Résistance carrée (Ohm/sq)	Transparence totale (film + PET)	Rugosité (nm)
CS41217	15	80	< 10
CS41218	30	88	< 10
CS41219	70	> 90	< 10
CS41220	10	80	< 10
CS41221	20	82	< 10
CS41222	50	87	< 10

Perspectives

Le marché de l'électronique imprimée est en forte croissance et permet d'accéder à divers types de nouvelles applications. Des progrès sont attendus sur ce marché d'un point de vue technique et industriel. En effet, grâce à de nouveaux procédés et à l'optimisation des procédés existants, les cadences d'impression peuvent atteindre plus de 100 m²/s, notamment avec les procédés slot die et offset. De plus, il est prévu de pouvoir déposer des lignes submicrométriques, voire subnanométriques par les procédés héliogravure et lithographie par nano-impression (« nano-imprint lithography »). Les procédés sérigraphie, inkjet et flexographie, quant à eux, permettent d'atteindre des résolutions de 10 à 50 µm [1].

De nouvelles applications seront donc possibles grâce à ces progrès dans un futur proche telles que les bâtiments « intelligents », les batteries flexibles, les antennes pour l'aéronautique, les OLED pour le packaging et l'automobile, les capteurs et la luminothérapie par les OLED pour le biomédical, la connectivité pour les appareils auditifs, les livres « intelligents » (« smartbooks »), les lentilles connectées, etc.

De nombreux projets dans le domaine de l'électronique imprimée sont en cours de montage entre GenesInk et divers partenaires européens. Ces projets visent différents types d'applications telles que la photonique et les optiques de toutes formes (« freeform optics »), le luminaire pour le packaging et l'automobile, l'électronique imprimée sur papier pour des applications types livres et tags « intelligents », les encres étirables et thermoformables pour l'automobile, les capteurs sur textiles et les électrodes transparentes pour des applications OLED.

[1] OE-A (Organic and Printed Electronics Association), *Roadmap for organic and printed electronics*, 7th ed., 2017.

[2] Marechal A.-L., L'électronique imprimée, un marché prometteur, AFELIM, 17 oct. 2017, Lille.

[3] Columbus L. (Forbes), IoT market predicted to double by 2021, reaching \$520B, 2018, www.forbes.com/sites/louiscolombus/2018/08/16/iot-market-predicted-to-double-by-2021-reaching-520b

[4] Erie News Now, Organic solar cells (OPV) market – Global industry analysis, size, share, growth, trends and forecast 2018 to 2022, 2018, www.erienewsnow.com/story/39588349/organic-solar-cells-opv-market-global-industry-analysis-size-share-growth-trends-and-forecast-2018-to-2022

[5] Bieri N.R., Chung J., Haferl S.E., Poulidakos D., Grigoropoulos C.P., Microstructuring by printing and laser curing of nanoparticle solutions, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 82, p. 3529.

[6] Mayer J.A., Offermans T., Chrapa M., Pfanmüller M., Bals S., Ferrini R., Nisato G., Optical enhancement of a printed organic tandem solar cell using diffractive nanostructures, *Optics Express*, 2018, 26, p. A240.

Louis-Dominique KAUFFMANN, directeur général délégué de GenesInk, et son équipe travaillent à la mise au point de produits et procédés originaux extrapolables à l'échelle industrielle. GenesInk et son équipe ont reçu de nombreuses distinctions, dont le **prix de la division de Chimie industrielle de la Société Chimique de France en 2017**.

* Courriel : louis-dominique.kauffmann@genesink.com