

Journées scientifiques du CNFRS
" Nanosciences et radioélectricité "

Paris, les 20 et 21 mars 2007

Contribution des faisceaux d'ions à l'élaboration de dispositifs pour l'électronique souple

*Rémi Antony, Bruno Lucas,
André Moliton, Bernard Ratier*

XLIM, UMR 6172, Département MINACOM
123 Avenue Albert Thomas
87060 LIMOGES

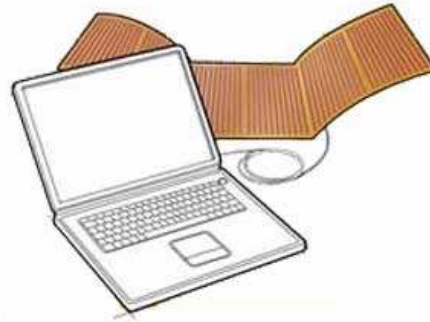
Plan de l'exposé

- Interaction ion-matière
- L'utilisation des faisceaux d'ions sur les dispositifs organiques
- Élaboration d'ITO par pulvérisation ionique
 - sur verre et sur substrats plastiques
 - application à la réalisation de dispositifs sur substrats souples
OLEDs, OTFTs
- Densification des cathodes par dépôts assistés par faisceaux d'ions
 - cathodes en argent
 - cathodes en aluminium: premiers résultats

La production d'énergie

- ❑ dispositifs nomades
- ❑ domotique

Composants de base:
cellules photovoltaïques



Konarka

L'affichage, les écrans

- ❑ dispositifs ergonomiques
automobile, avionique
- ❑ affichage grande surface

Composants de base:
diodes électroluminescentes
transistors

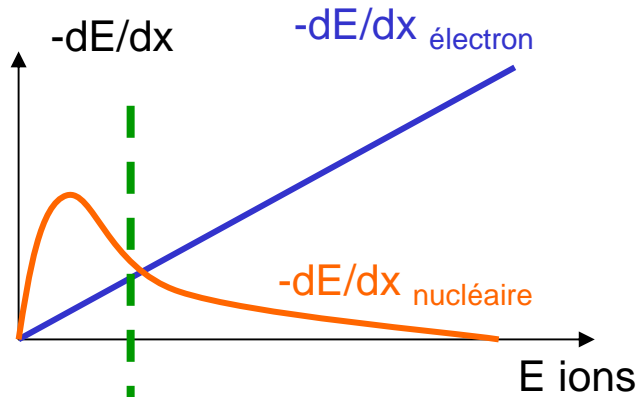


(Universal
Display Corporation)

Interaction ion-matière

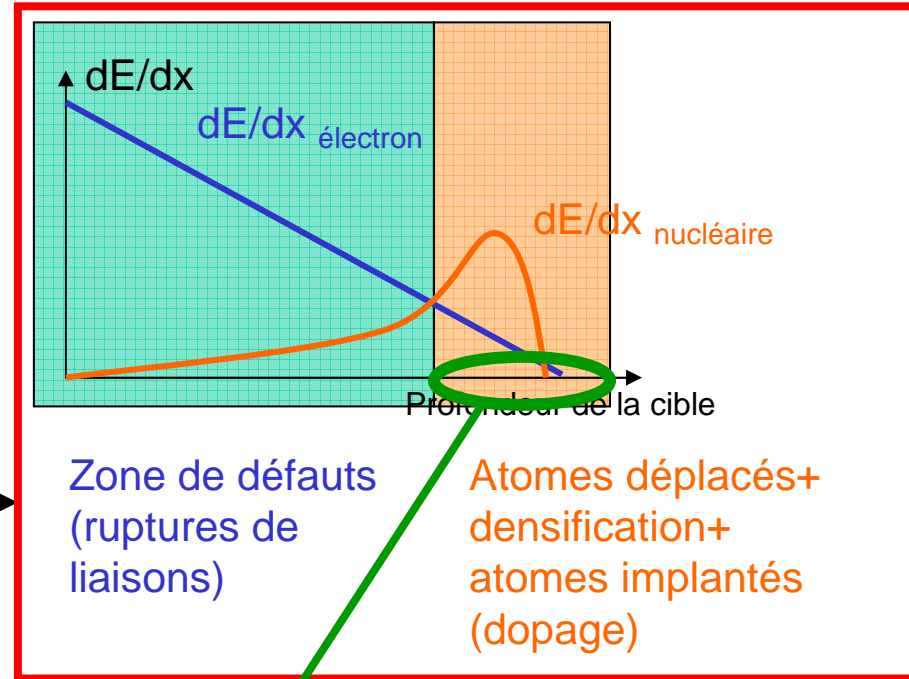
- cible (continuum d'électron; répartition discrète d'atomes)
- énergie des ions cédée à la cible: **continûment aux électrons**

collisions binaires avec les atomes

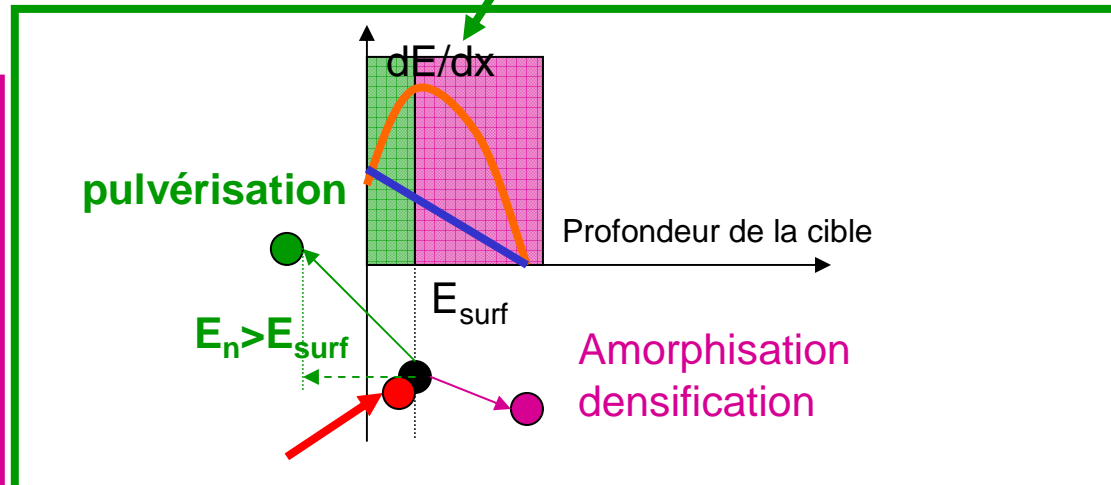
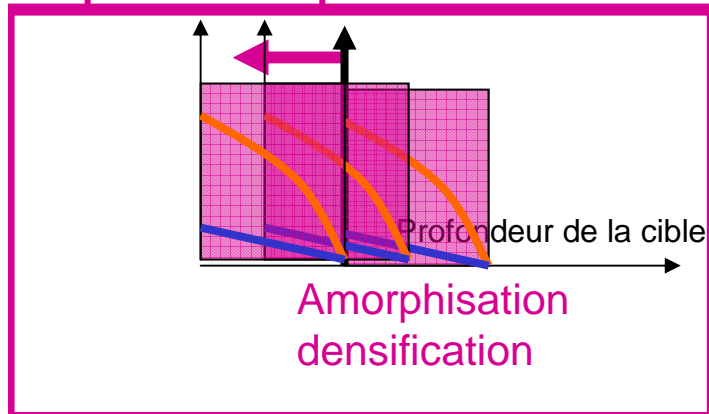


Implantation : $5 \text{ keV} < E < 30 \text{ keV}$

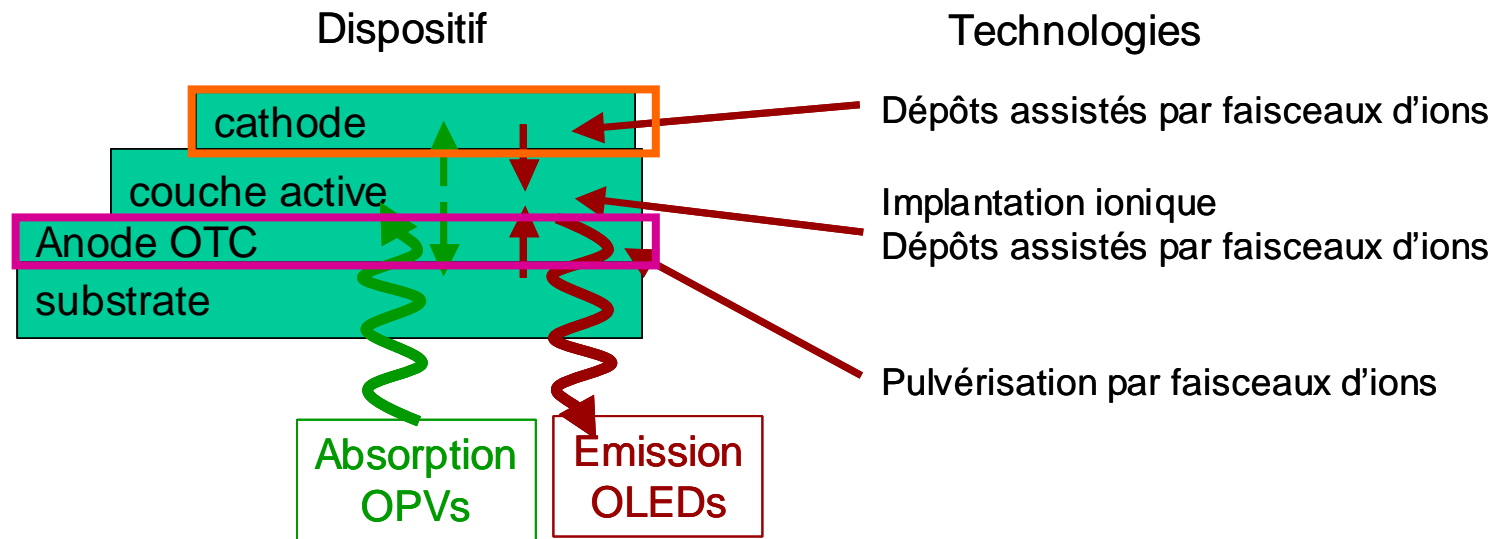
Pulvérisation: $E \sim \text{keV}$



Dépôt assisté par faisceau d'ions



- diodes électroluminescentes (OLEDs)
- cellules photovoltaïques (OPVs)



Dépôt de l'ITO par pulvérisation ionique

- faible résistance de contact ($20 \Omega/\square$),
- forte transmission optique (90 %)
- compatible avec les substrats souples (procédé basse température)

Dépôt assisté par faisceau d'ions (Ar^+) de la cathode (Ag ou Al)

- densifier pour limiter la diffusion de l'oxygène et de l'eau
- augmentation de la durée de vie des dispositifs

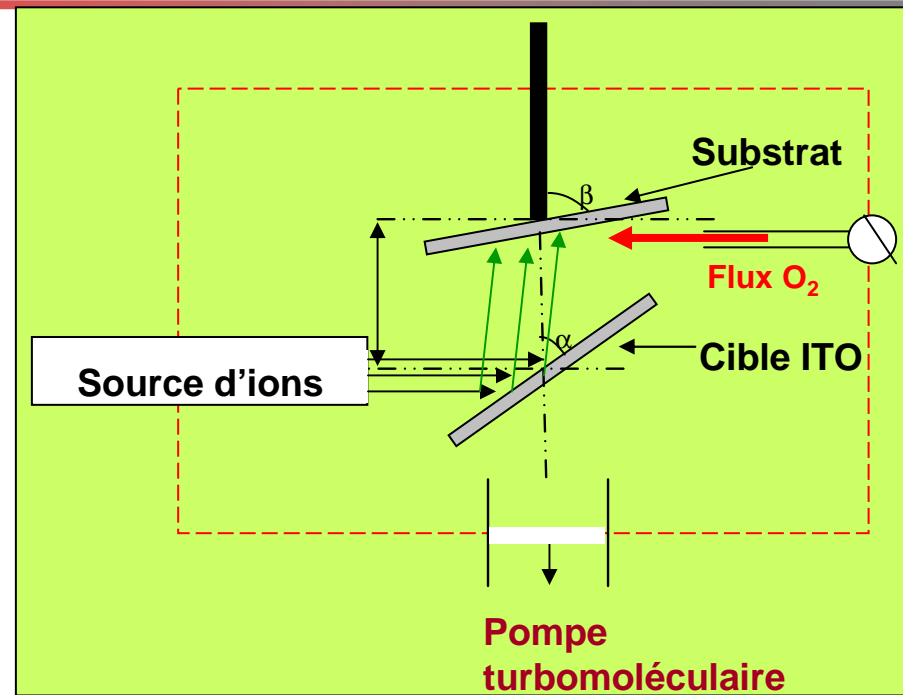
ITO obtenu par pulvérisation ionique

Paramètres à optimiser:

- Energie des ions
- Densité de courant
- Type d'ions
- Flux d'oxygène
- Température de substrats

Propriétés recherchées

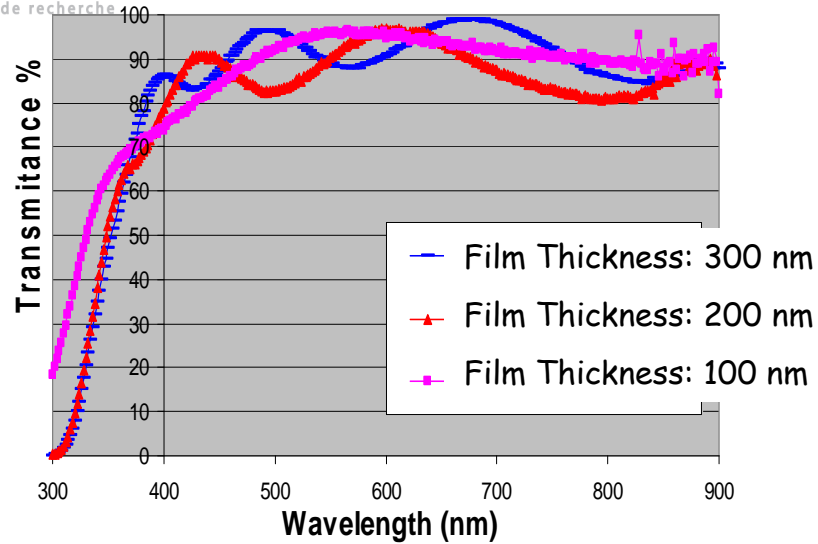
- Transmittance $T \geq 90\%$ (400nm-800nm)
- Résistance carrée $R_c \leq 20 \Omega/\square$
- Dépôts à température $< 150^\circ\text{C}$
- Roughness $< 2\text{nm}$



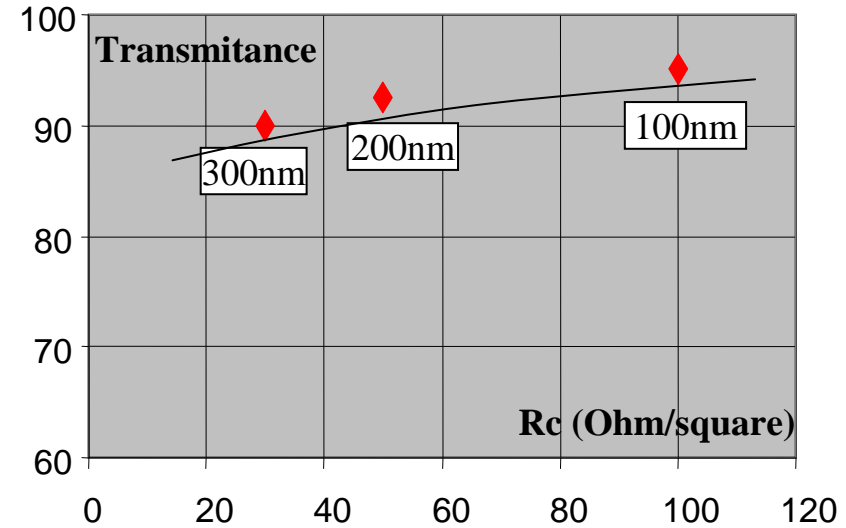
Conditions expérimentales dans le cas de substrats de verre

- Cible (In_2O_3 90 to 95% - SnO_2 10 to 5%)
- Ar^+ ions, $E = 6\text{keV}$ et $j = 1\text{mA/cm}^2$
- Vitesse de dépôts : 1nm/mn
- Pression : $2 \cdot 10^{-6}$ mbar to $6 \cdot 10^{-5}$ mbar
- Flux d'oxygène: 1 cm^3/mn
- Température de substrat: 130°C

ITO sur substrat de verre



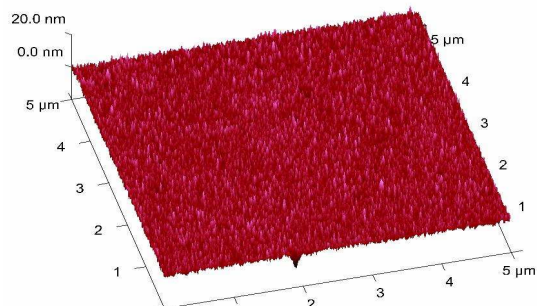
Transmittance ~ 90 %



Effet de l'épaisseur d'ITO sur la résistance carrée:

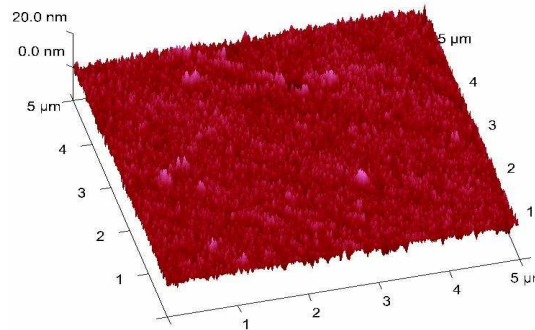
Rc décroît quand e augmente,
à e = 300 nm, Rc = 30 Ω/ , T = 90%

Rugosité moyenne (mesures par AFM) $R \approx 1$ nm



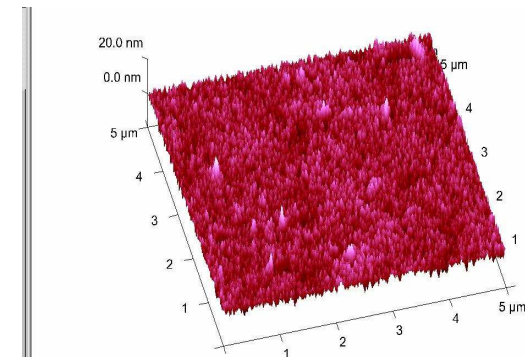
Thickness:
100nm

Roughness: 0,9nm



Thickness:
200nm

Roughness: 1,4nm

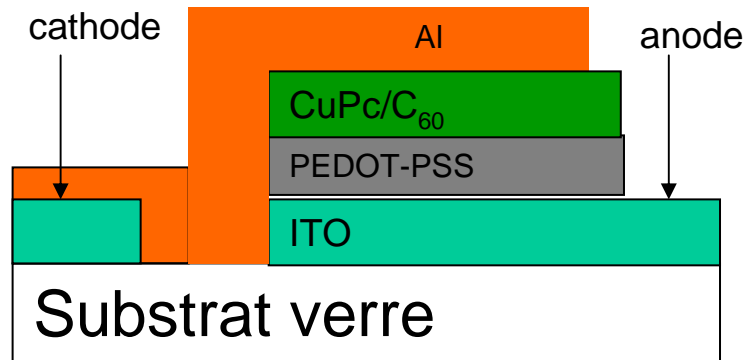


Thickness:
300nm

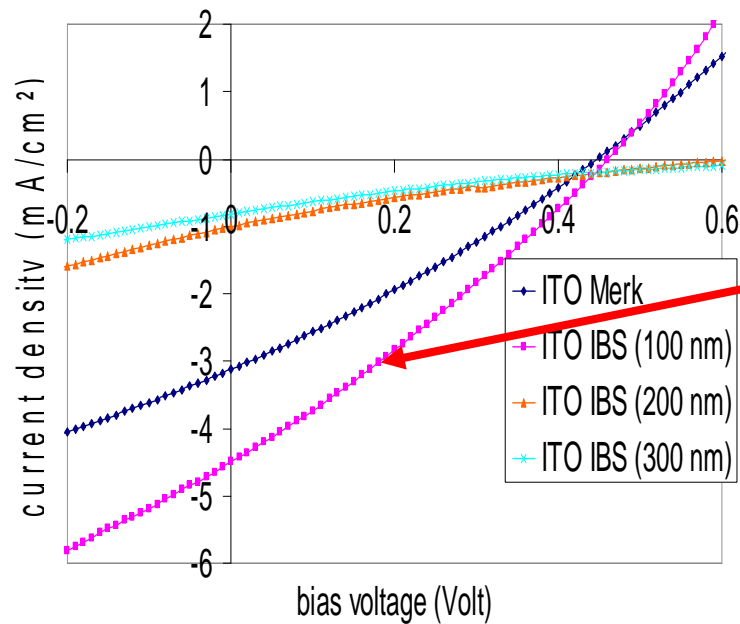
Roughness: 1,5nm

Cellules photovoltaïques

Cellules solaires avec le couple donneur-accepteur CuPc-C₆₀:
ITO/100nm PEDOT-PSS/CuPc (30 nm) / C₆₀ (50 nm) / Al

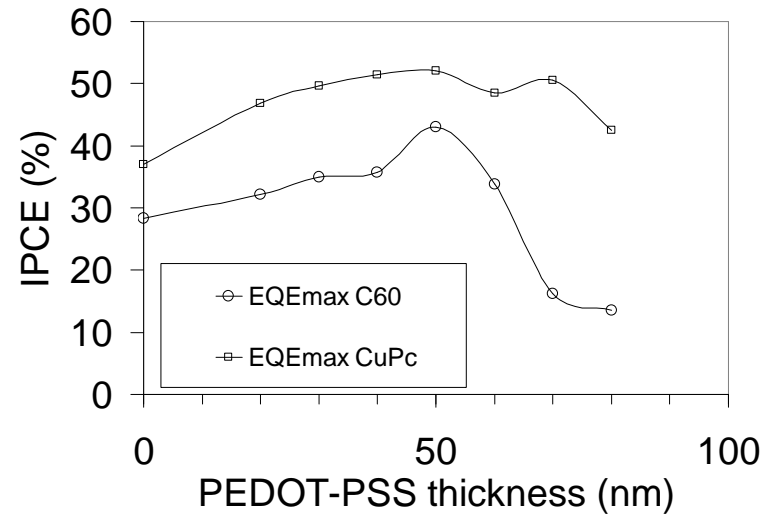
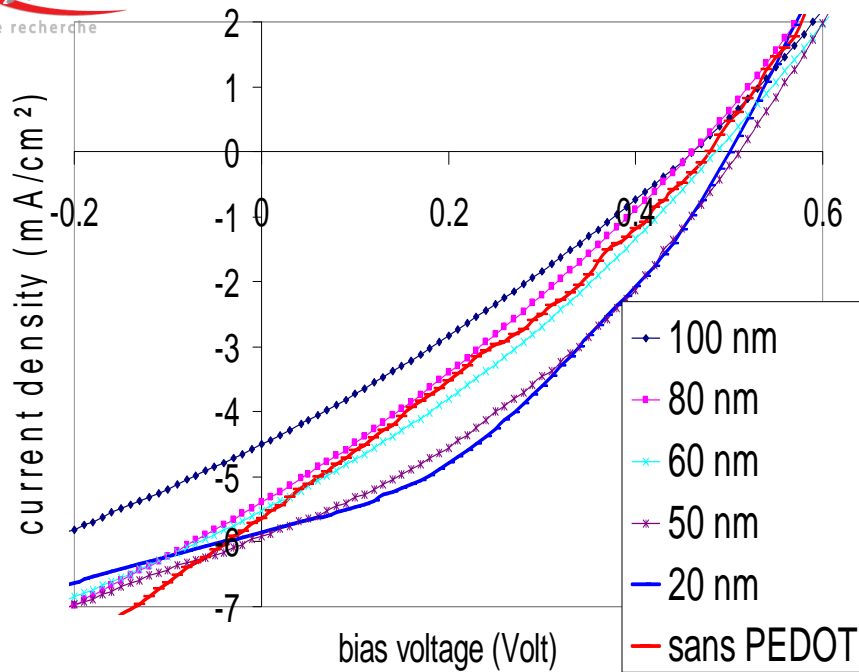


Meilleurs résultats avec une épaisseur d'ITO de 100 nm
Possibilité de rupture du report de contact de la cathode pour des épaisseurs supérieures



	ITO Merk (100 nm)	ITO IBS (100 nm)
J_{cc}	3,12 mA/cm ²	4,5 mA/cm ²
η_e	0,473 %	0.694 %

Cellules photovoltaïques

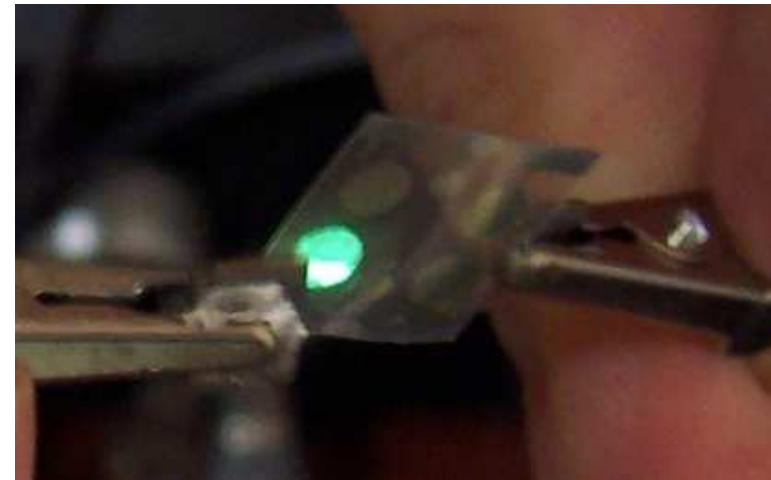
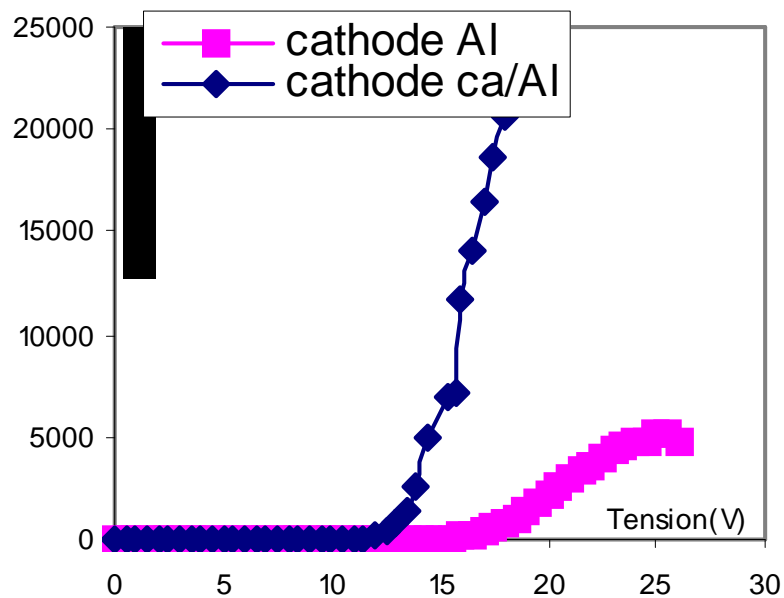


PEDOT thickness	100 nm	30 nm	20 nm	no PEDOT
V_{co}	0,46 V	0,5 V	0,5 V	0,48 V
J_{cc} (mA/cm ²)	4,5	6,12	5,85	5,64
η_e (%)	0,694	1,29	1,28	0,9
FF	0,284	0,358	0,37	0,28

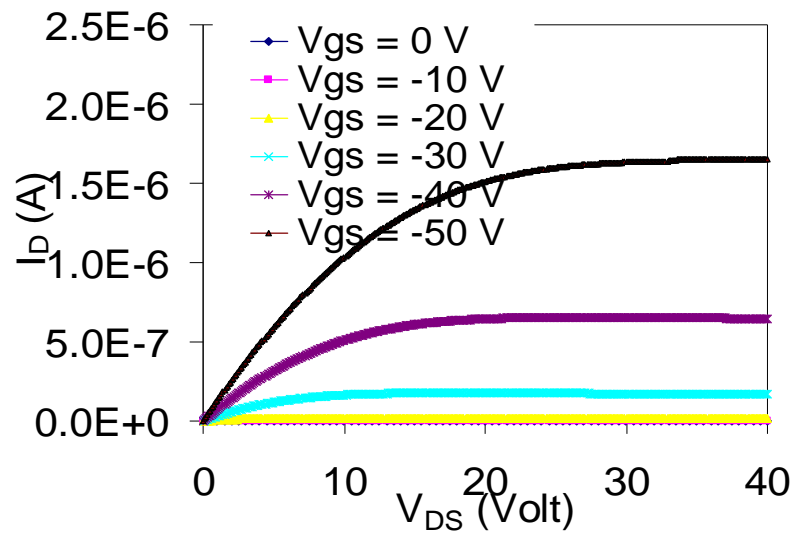
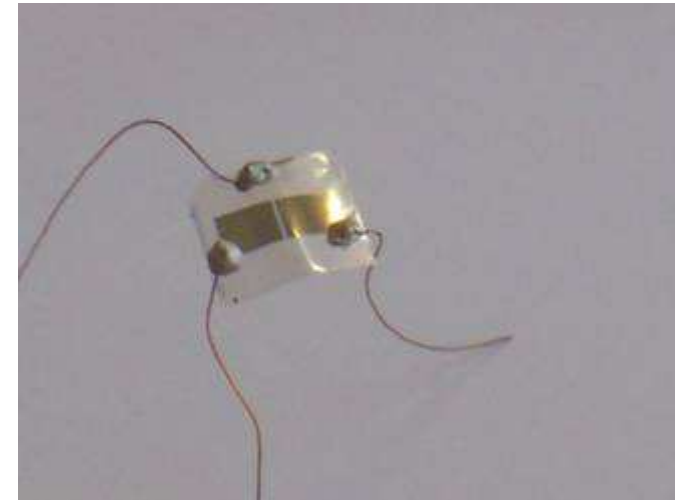
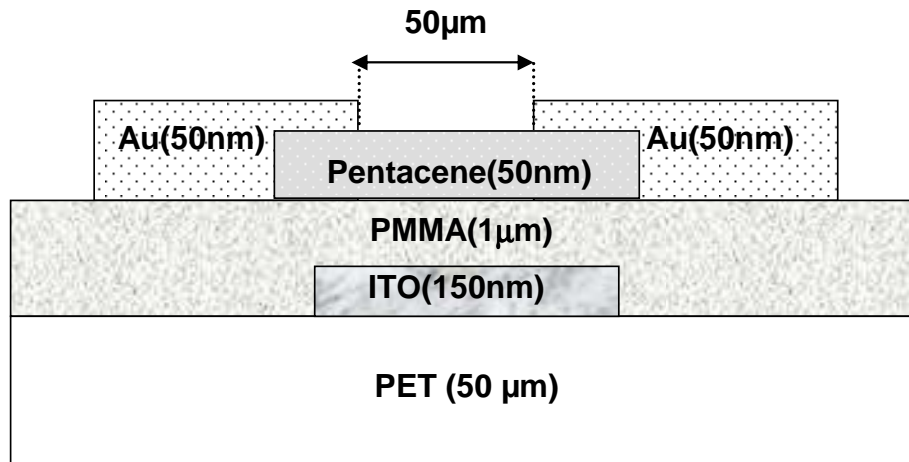
La meilleure rugosité de l'ITO permet une diminution de l'épaisseur de PEDOT-PSS et une optimisation des épaisseurs de couches dans la cellule, avec augmentation du rendement de conversion en énergie d'un facteur 2

Mêmes conditions expérimentales pour l'ITO mais:

- substrats laissé à température ambiante
- nettoyage ITO: Ethanol+ultrason (W_s passe de 4,4 eV à 4,6 eV)
- PET/ ITO 200 nm/ TPD/ Alq3/ Cathode :
- $L \approx 5000 \text{ Cd/m}^2$ pour une cathode Al
- $L \approx 25000 \text{ Cd/m}^2$ pour une cathode Ca+Al.
(seulement 400 cd/m² nécessaire pour un écran)



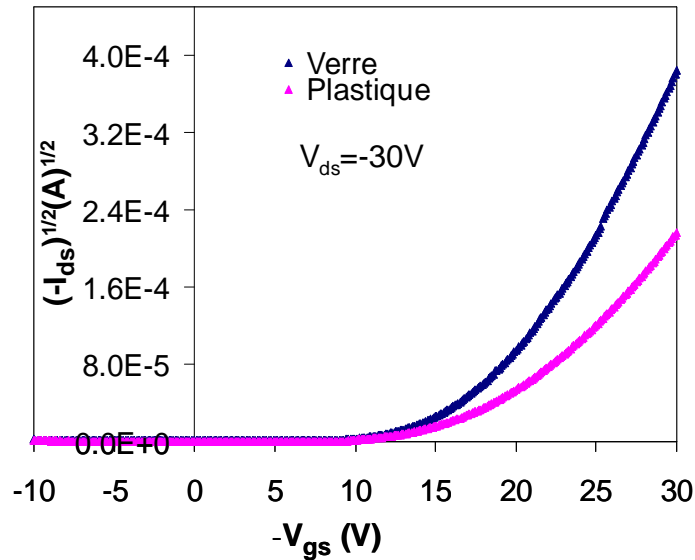
Transistors sur substrat souple (PET)



OFET: fonctionnement en régime d'accumulation

- pentacene: semiconducteur de type p
- Polarisation de grille négative
- Formation du canal à l'interface pentacene/PMMA

Transistors sur substrat souple (PET)



$$I_{ds}^{sat} = \frac{WC_i\mu}{2L} (V_{gs} - V_T)^2$$

Caractéristiques à peu près équivalentes sur verre et sur plastique

Sur verre

$$\mu \sim 2 \cdot 10^{-2} \text{ cmV}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$V_{Th} = 14 \text{ V}$$

$$I_{on}/I_{off} = 10^5$$

Sur substrat plastique

$$\mu \sim 8 \cdot 10^{-3} \text{ cmV}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$V_{Th} = 15 \text{ V}$$

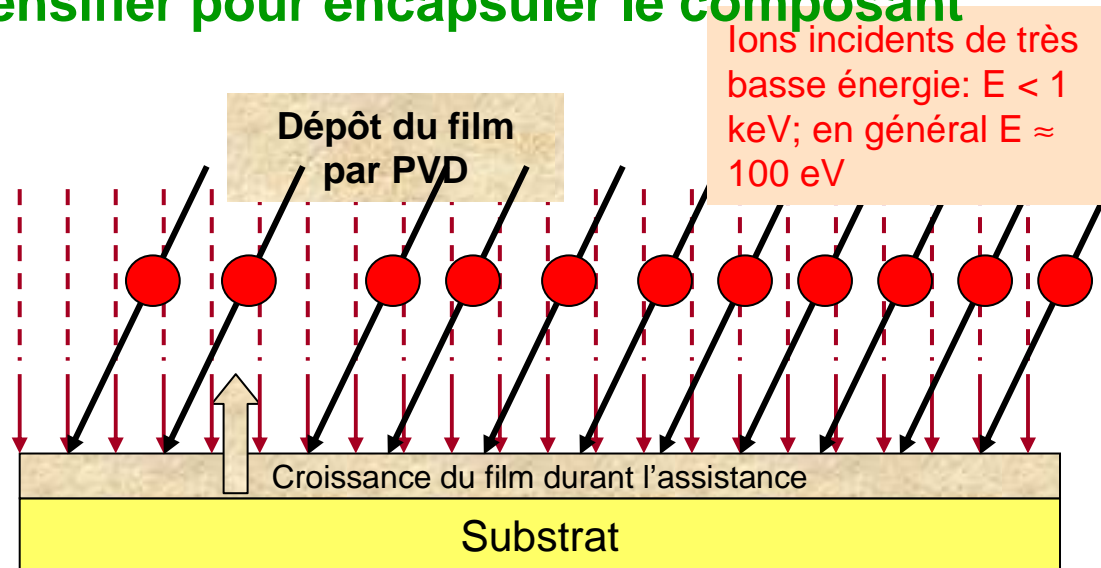
$$I_{on}/I_{off} \sim 10^5$$

Problème des dispositifs organiques:

Dégradation au contact de l'oxygène et de l'humidité

La cathode recouvre le composants

→ **il faut la densifier pour encapsuler le composant**



L'énergie transférée des ions aux atomes aide à la diffusion latérale et à la nucléation

Effet sur le dépôt

-**Propriétés électriques** : diminution de la rugosité

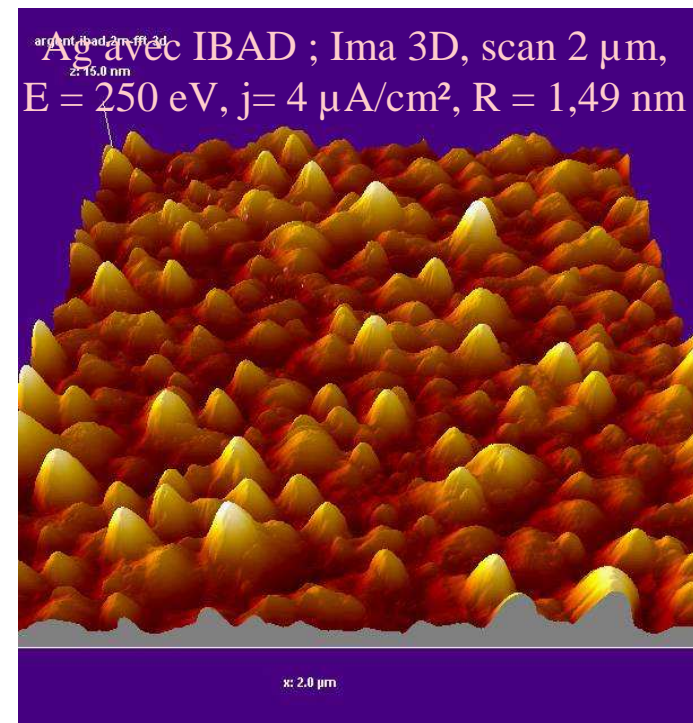
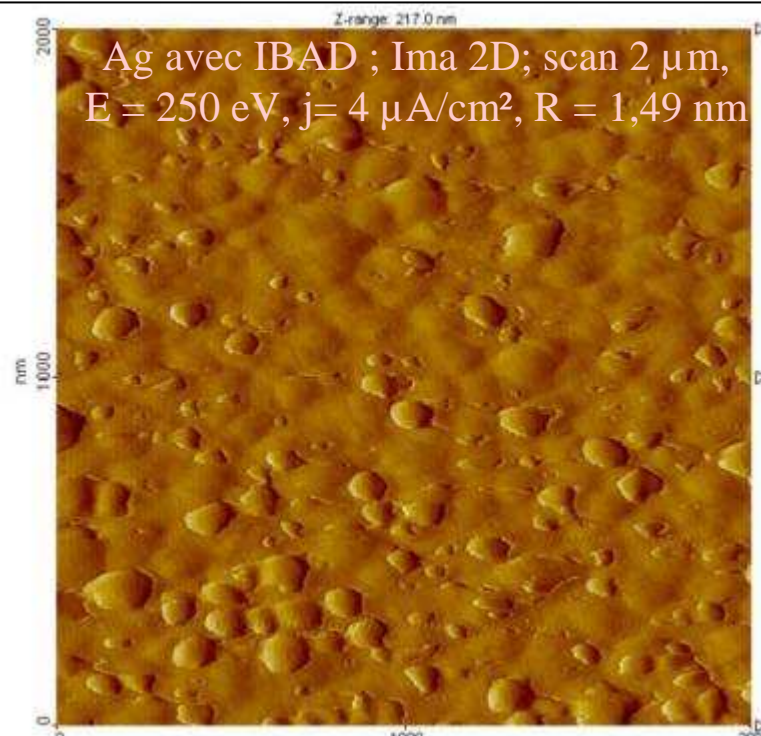
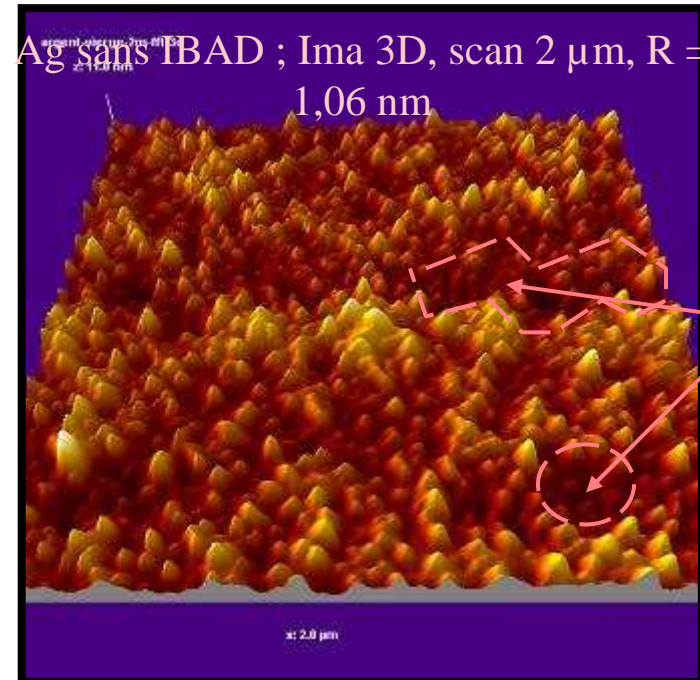
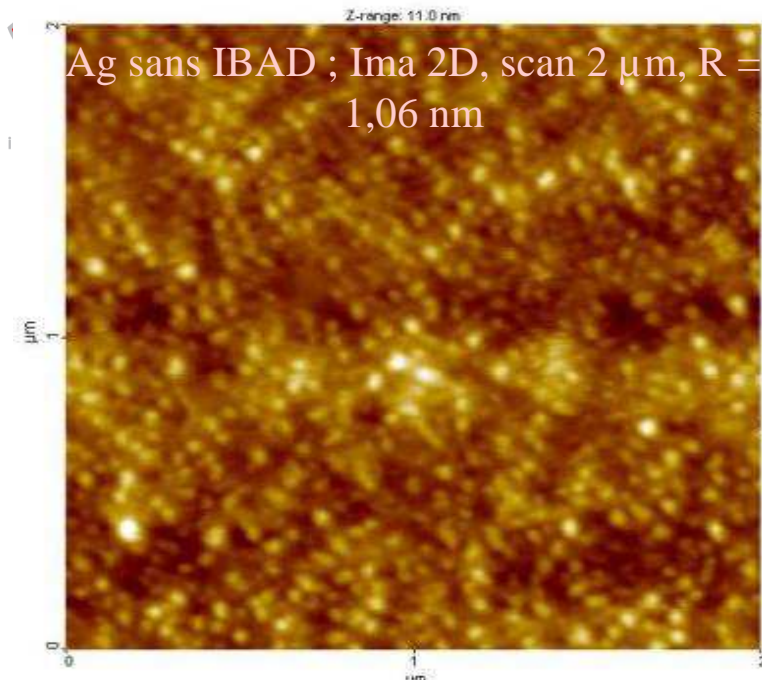
⇒ injection/extraction des charges améliorée à l'interface.

-**effet mécanique**: compactage du dépôt et adhérence améliorée

images AFM :

Sans assistance

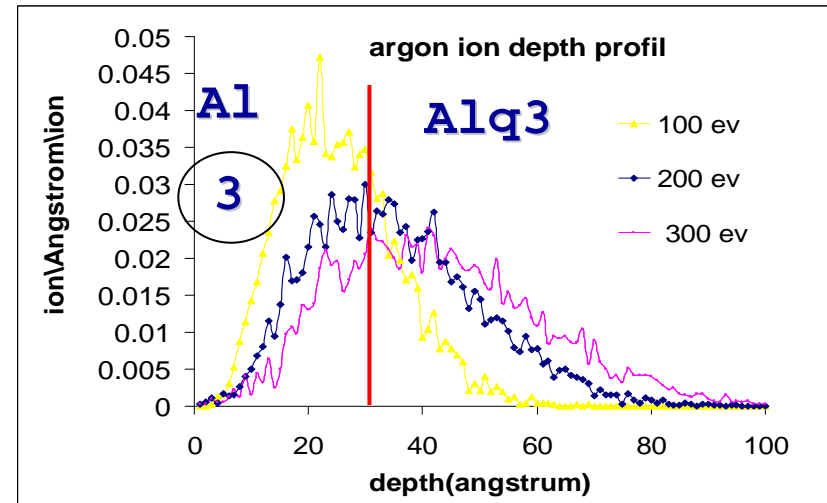
Domaines poreux avec possibilité de diffusion de l'oxygène et de l'air



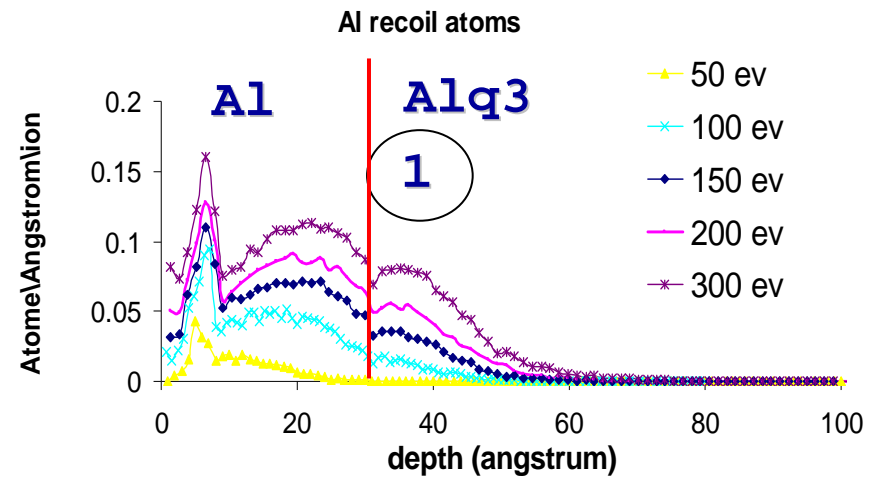
Avec assistance

- Augmentation de la taille des grains
- Diminution des porosités
- diffusion de $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ limitée

➤ **pénétration des ions argons dans la couche organique**

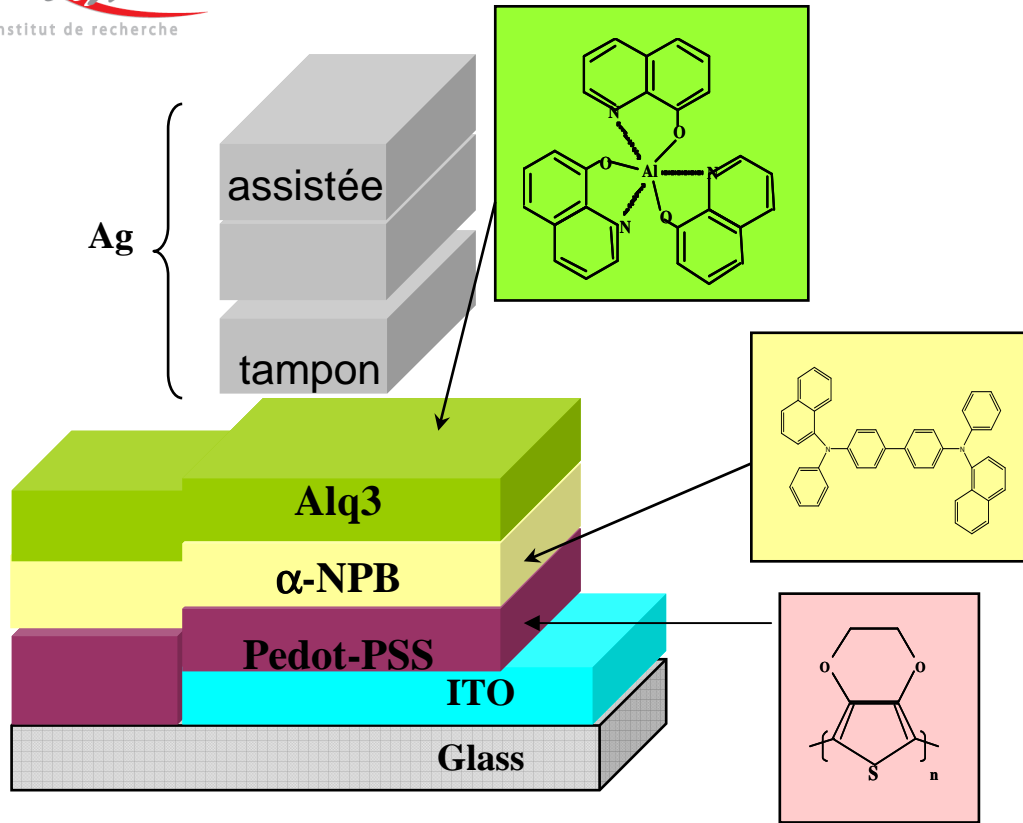


➤ **pénétration des atomes de recul de la couche d'aluminium en croissance**



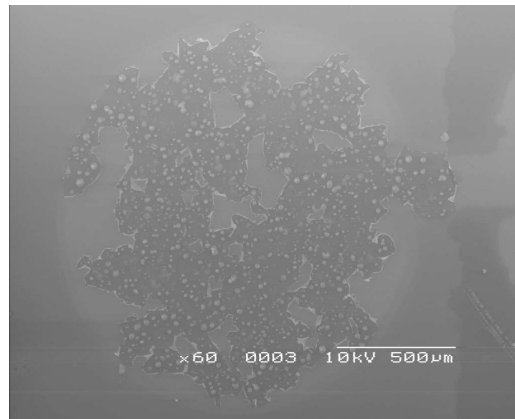
Une couche tampon non assistée est nécessaire pour préserver l'interface cathode/couche organique

Durée de vie des OLEDs



structure de l' OLED :

- 1- PEDOT-PSS 80 nm
 - 2 - α -NPB, transporteur de trous 40 nm
 - 3 - Alq3) 60 nm, transporteur d'électron et émetteur vert
 - 4 - cathode d'argent 100 nm
- Séparée en 2 zones assistées ou non par faisceau d'ions

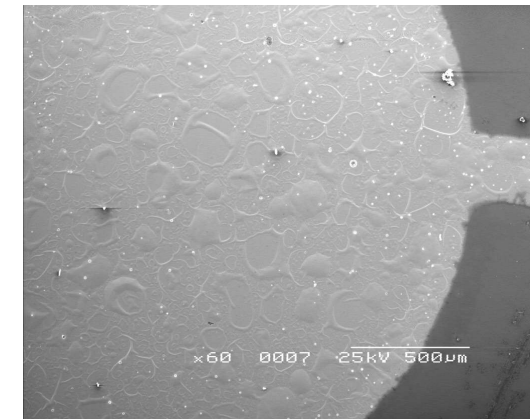
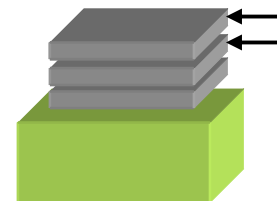


Après test électrique:
rampe de tension (0-30 V)

non assistée



assistée



Test à intensité constante

- OLED polarisée afin d'obtenir une luminance de 100 Cd/m²
- L'intensité est maintenue constante

- Le vieillissement se traduit par l'apparition de « points noirs »
(oxydation du calcium → diminution de la surface électrode/couche active → augmentation de la tension pour avoir une intensité constante → claquage de l'OLED)

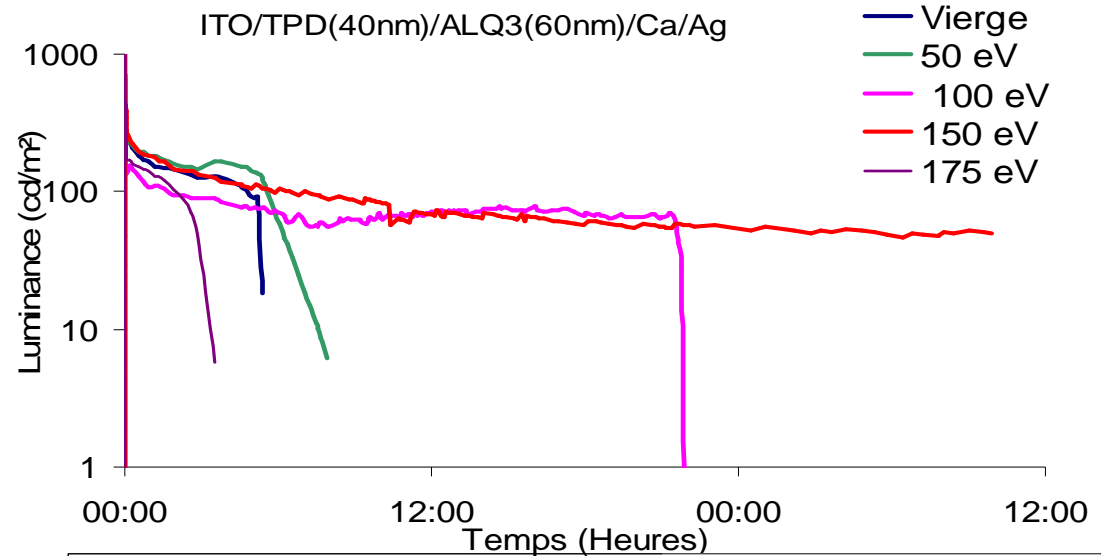
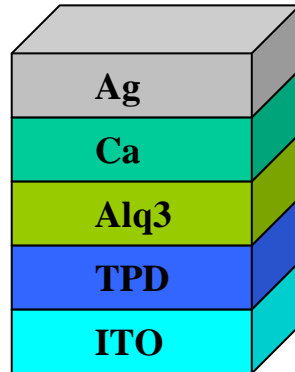
Durée de vie des OLEDs (mesures à l'air libre)

Cathode en argent

Meilleurs résultats

- Ions Ar⁺ 150 eV
- Durée de vie

72h à l'air libre



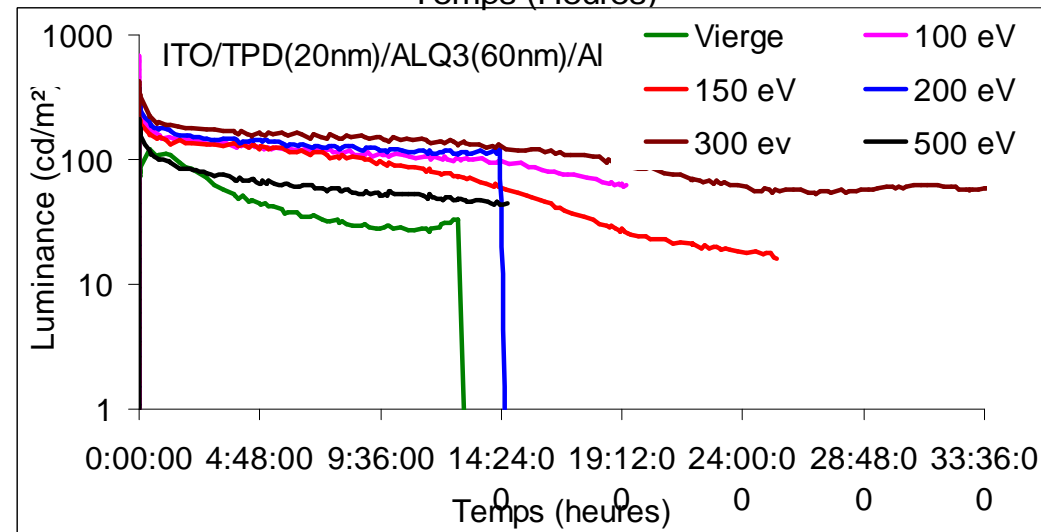
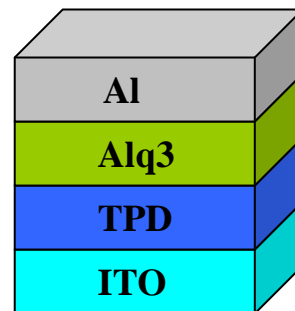
Cathode en aluminium

- moindre coût/Ag
- application envisagée sur OPVs
- Pb: tensions seuils
- + importantes (12 V au lieu de 6 V)

Meilleurs résultats

- Ions Ar⁺ 300 eV
- Durée de vie

35h à l'air libre



Nette amélioration de la durée de vie à l'air libre

Conclusions:

ITO par pulvérisation ionique

- ✓ transparence, résistance et rugosité contrôlée
- ✓ sur verre: amélioration des cellules solaires (η_e passe de 0.5% à 1.3 %)
- ✓ sur plastiques: OLEDs à 25000 Cd/m²
OFETs avec des caractéristiques comparables au substrat verre

Cathode Ion Beam Assisted Deposition:

- ✓ morphologie: augmentation de la taille des grains, porosité diminuée
- ✓ test électrique: meilleure résistance
- ✓ nette amélioration de la durée de vie des OLEDs à l'air libre

Merci de votre attention