



HAL
open science

Les polymères se font semi-conducteurs

Eric Cloutet, Cyril Brochon

► **To cite this version:**

Eric Cloutet, Cyril Brochon. Les polymères se font semi-conducteurs. IT Industrie & Technologies, 2022. hal-03814882

HAL Id: hal-03814882

<https://hal.science/hal-03814882>

Submitted on 19 Oct 2022

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.

Les polymères se font semi-conducteurs

Auteurs: Cyril BROCHON et Eric CLOUTET, chercheurs au Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO), UMR 5629, Université de Bordeaux-CNRS-Bordeaux-INP, Bât. B8 Allée Geoffroy Saint Hilaire, 33615 PESSAC cedex

Adresses de messagerie électronique : cyril.brochon@u-bordeaux.fr, eric.cloutet@u-bordeaux.fr

Depuis une trentaine d'année les polymères semi-conducteurs ont connu un développement très important du point de vue de la recherche académique. Plus récemment ils suscitent un intérêt croissant dans le monde industriel. Leur utilisation comme matériaux actifs dans de nombreux dispositifs (opto)électroniques offre une réelle alternative aux semi-conducteurs plus classiques comme le silicium. Ils ouvrent ainsi la voie à un nouveau domaine au potentiel industriel énorme, que l'on peut qualifier de manière générale « d'électronique plastique » ou électronique organique (à base de carbone).

Ces polymères sont une classe de semi-conducteurs bien particuliers, ce qui les différencie des autres semi-conducteurs. Comme la plupart des polymères il s'agit de macromolécules à squelette de carbone. Leurs propriétés optiques et électroniques viennent de la structure même de la chaîne carbonée qui alterne liaisons π et liaisons σ ; d'où le nom de polymères π -conjugués. Ils peuvent être obtenus par synthèse organique (ou organométallique), sont solubles dans la plupart des solvants communs et possèdent les propriétés mécaniques des polymères. Ces caractéristiques leur confèrent la capacité d'être mis en œuvre facilement, à basse température, y compris sur des supports souples, contrairement au silicium. Ils rendent ainsi possible la fabrication de dispositifs optoélectroniques flexibles et polyvalents (et à moindre coût). Ce nouveau type de semi-conducteurs permet ainsi le développement de nouvelles technologies telles que le photovoltaïque organique, les diodes électroluminescentes organiques, l'électronique imprimée ou la bioélectronique.

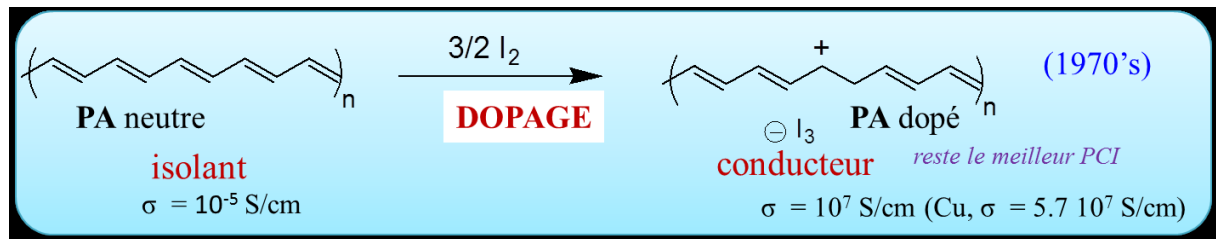
1/ Les polymères semi-conducteurs ?

Les matières plastiques, et les polymères organiques en général, à la différence des métaux, sont réputées pour ne pas conduire le courant. De fait, elles sont utilisées pour isoler les fils de cuivre des câbles électriques ordinaires. Vers la fin des années 1970, A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid, et H. Shirakawa, lauréats du prix Nobel de Chimie de l'année 2000, ont montré qu'après certaines modifications, un polymère peut devenir conducteur de l'électricité, c'est-à-dire "métal synthétique". Pour ce faire, la molécule de polymère doit être conjuguée, c'est-à-dire que sa chaîne principale doit comporter une alternance de liaisons simples et multiples (doubles ou triples). De plus, elle doit être "dopée", ce qui consiste à enlever des électrons (par oxydation) ou à en ajouter (par réduction). Ces "trous" ou électrons supplémentaires peuvent se déplacer le long de la chaîne polymère qui devient ainsi conductrice d'électricité. On parle alors de matériaux semi-conducteurs (ils sont conducteurs ou non d'électricité en fonction du dopage) organiques, c'est-à-dire à base de carbone, à la différence des semi-conducteurs inorganiques comme le silicium.

Les polymères semi-conducteurs sont ainsi véritablement nés en 1977 à la suite des travaux de A.-J. Heeger, A.-G. Mac Diarmid et H. Shirakawa à l'université de Pennsylvanie. La grande idée de ces

auteurs fut de doper le polyacétylène (PA). Une conductivité de 10^3 S/cm fut atteinte, ce qui est bien plus proche des valeurs obtenues pour les métaux que celles classiquement observées pour les plastiques.

FIG 1 : les polymères conducteurs intrinsèques



Il convient de distinguer ici les polymères conducteurs dits intrinsèques décrits ci-dessus des polymères conducteurs extrinsèques qui doivent leur conduction électrique à des additifs conducteurs sous formes de particules sphériques, de paillettes ou de fibres (*e.g.* noir de carbone, métaux, etc.) ajoutés à tout type de matériau polymère par formulation. Dans ce cas, la conductivité des polymères conducteurs extrinsèques est étroitement liée au phénomène dit de percolation entre les additifs, via l'établissement de chemins conducteurs préférentiels.

Le fait de rendre moins isolant (électriquement) les matériaux polymères plus classiques, par ajout de charges, permet de leur apporter par exemple une propriété antistatique, mais ne les transforme pas pour autant en matériau actif pour l'électronique. Les applications sont donc très différentes dans les deux cas, et ce sont bien les polymères (semi)conducteurs intrinsèques qui suscitent l'intérêt, aussi bien du point de vue de leurs propriétés que de leurs applications.

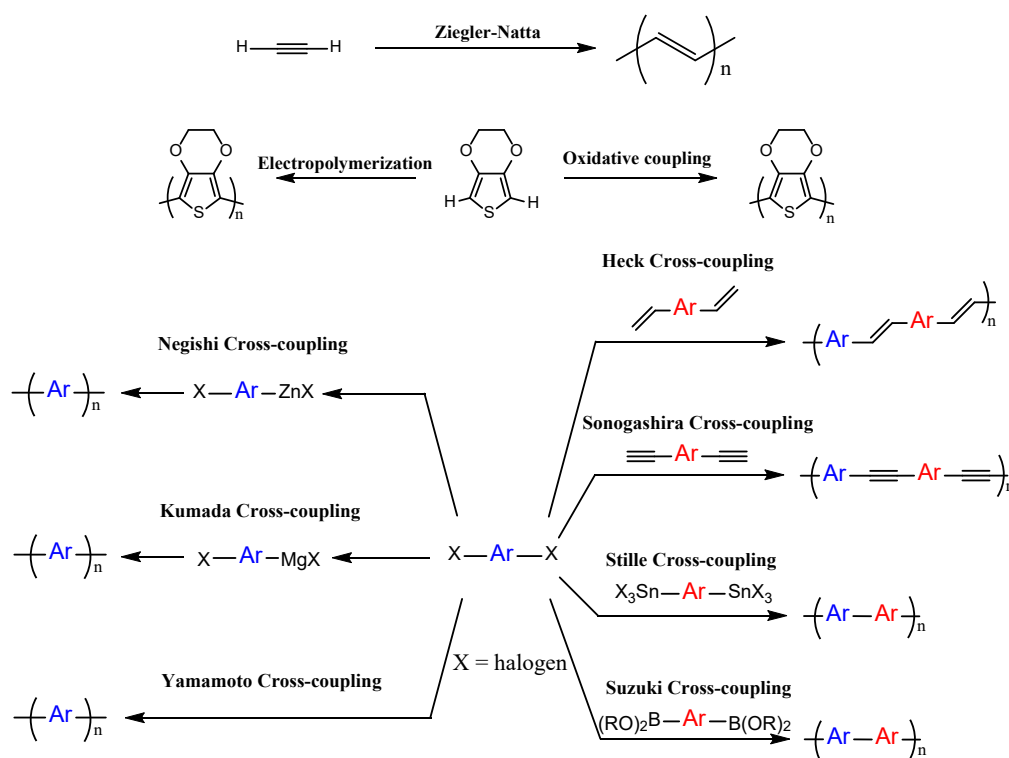
2/ Voies de Synthèse des principaux polymères π -conjugués

L'un des tout premiers polymères conjugués, le polyacétylène (PA) peut être obtenu par une réaction similaire à celle qui permet la synthèse des polyoléfines classiques comme le polypropylène (PP) ou le polyéthylène (PE) (réaction de Ziegler-Natta). La différence ici vient du fait que le monomère utilisé (l'acétylène) possède une triple liaison au lieu d'une double (voir le schéma). Cependant, les polymères conjugués développés de nos jours, possèdent des cycles aromatiques et des hétéroatomes variés dans la chaîne principale mais aussi comme substituants, qui rendent les voies de synthèses différentes.

Parmi les nombreuses voies d'accès aux polymères π -conjugués illustrées dans la figure ci-dessous on peut considérer deux grandes familles, les polymérisations par étapes (*e.g.* Suzuki-Miyaura, Stille, Heck, Negishi, etc. du nom de leurs découvreurs) et les polymérisations 'radicalaires' (*e.g.* électropolymérisation et polymérisation oxydante aux mécanismes comparables). Cette dernière, permet notamment la synthèse du poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) un des polymères conjugués commerciaux les plus utilisés industriellement.

La plupart des réactions de couplage impliquées dans les polymérisations par étapes et visant à former de multiples liaisons C-C entre des atomes de carbone hybridés sp^2 ou sp font appel à des précurseurs halogénés et organométalliques et à des catalyseurs à base de nickel ou de palladium. Ainsi, la principale différence entre les voies dites Suzuki, Stille ou Negishi réside respectivement en l'utilisation

de dérivés à base de bore, d'étain ou de zinc. Il est intéressant de noter que le développement de ces réactions a été reconnu avec le prix Nobel de chimie 2010 attribué à Suzuki, Heck et Negishi pour leurs contributions dans ce domaine. L'efficacité de ces réactions de couplage repose sur des précurseurs fonctionnels (monomères) purs et en quantités strictement stœchiométriques afin notamment d'atteindre des masses molaires élevées optimales et donc des degrés de conversions les plus élevés possibles. Ces réactions peuvent toutefois souffrir de la présence dans les produits finis de résidus métalliques et de distributions des masses molaires élevées. C'est ainsi que d'autres voies peuvent être privilégiées comme l'hétéroarylation directe, qui ne nécessite plus l'utilisation de monomères à base de bore ou d'étain et utilise des quantités moindres de catalyseur métallique, ou bien l'électro-polymérisation où le polymère se dépose par exemple directement sur l'anode du dispositif électrochimique utilisé pour la synthèse.



Exemples de voies d'accès aux polymères π -conjugués

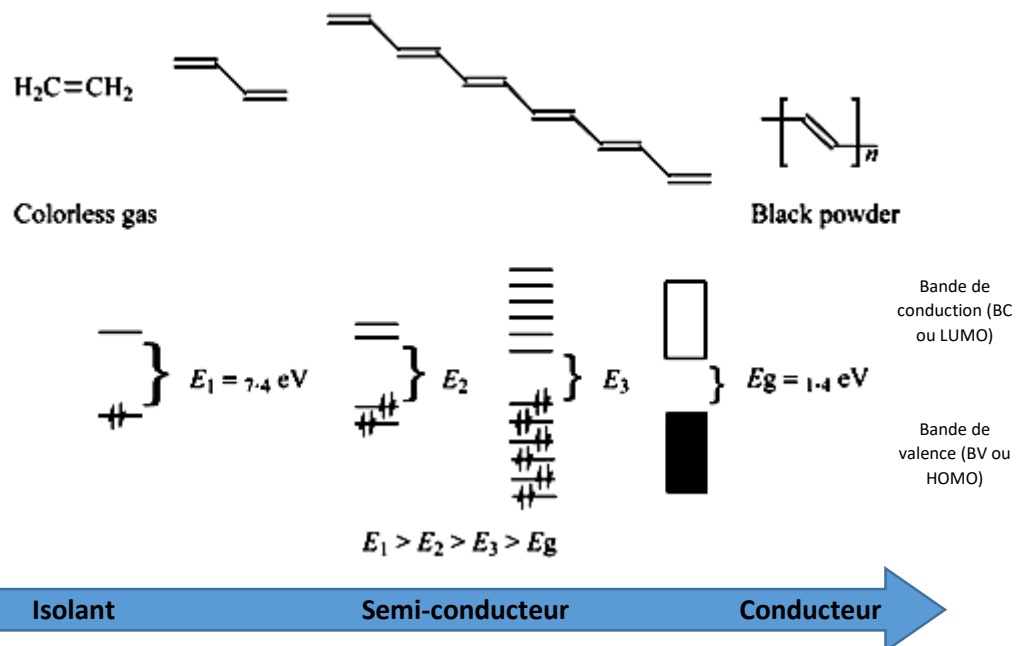
Toutefois, il est intéressant de noter qu'une transition s'amorce déjà vers une nouvelle ère des polymères (semi)conducteurs qui pourraient être fabriqués non seulement via des synthèses plus propres vis-à-vis de l'environnement mais surtout à partir de monomères issus des agro-ressources (bio-sourcés). En effet, une alternative aux ressources pétrolières est la biomasse. La biomasse est une matière produite par la croissance de micro-organismes, de plantes ou d'animaux. Il n'y a donc pas une seule biomasse, mais de multiples biomasses, chacune ayant ses propres caractéristiques. Une biomasse prometteuse est la lignocellulose, dont le cycle de production est plutôt court (de 1 à 50 ans) et qui n'entre pas en concurrence avec la production alimentaire, contrairement à la biomasse végétale. A titre d'exemple, nous avons pu montrer que la vanilline extraite à partir de la lignine pouvait être intégrée comme brique de base dans des polymères π -conjugués tels que les polyazométhines via des réactions de couplage sans métaux et dans des conditions douces.

3/ Structures et propriétés

-structure électronique des polymères π -conjugués

Les semi-conducteurs intrinsèques possèdent une bande de valence remplie et une bande de conduction vide, séparées par une bande interdite ; la hauteur en énergie (E_g) de cette dernière est inférieure à 2 eV (électron Volt : l'énergie d'un électron pour une tension d'un volt). La bande de conduction peut être peuplée, au détriment de la bande de valence, par la promotion d'électrons depuis cette dernière ; l'énergie à fournir vaut E_g . Plus cette dernière est faible, plus ceci devient facile.

Lorsque la longueur de la zone où les liaisons sont conjuguées augmente, les diagrammes d'énergie des orbitales font apparaître des bandes d'énergie et la différence d'énergie entre l'orbitale moléculaire occupée la plus haute (HOMO ou bande de valence) et celle de la plus basse des inoccupées (LUMO ou bande de conduction) diminue (Cf schéma ci-dessous).



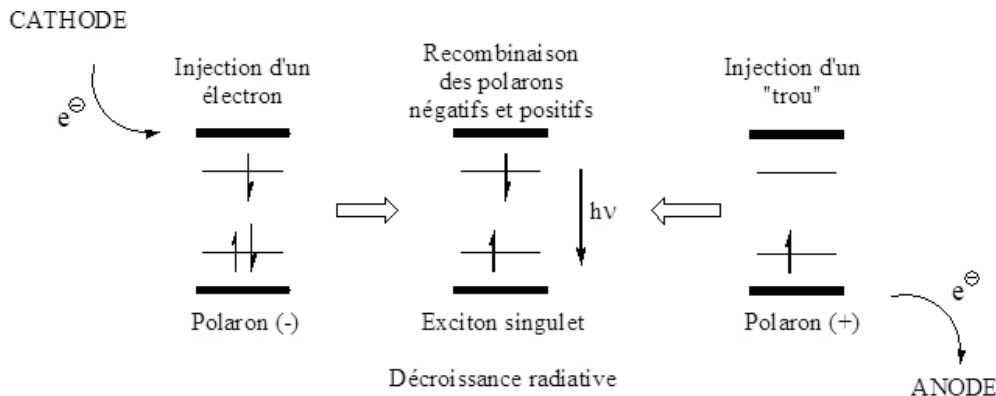
Effet de la conjugaison des électrons π sur les niveaux d'énergie moléculaires

En d'autre terme, quand une molécule de polymère, qui est très longue devient conjuguée sur toute sa longueur, l'énergie de la bande interdite devient plus faible, rendant ainsi possible le déplacement des charges électriques (positives ou négatives) le long de la chaîne.

Propriétés électroniques et optiques

D'une façon générale, les polymères conjugués sont caractérisés par un fort couplage entre la structure électronique et la géométrie de la chaîne, ce qui entraîne une localisation des états excités. Le passage de la forme aromatique à la forme quinonique se fait par distorsion de la structure de la chaîne, l'énergie nécessaire à cette modification provenant des vibrations des ondes acoustiques, appelées phonons. En outre, le réarrangement géométrique de la chaîne s'accompagne d'une modification des niveaux d'énergie π et π^* . De nouveaux niveaux d'énergie apparaissent dans la bande interdite : les niveaux polaroniques. Par exemple, dans le cas de l'électroluminescence, l'injection de charges dans le polymère conjugué à l'état neutre (non-dopé) conduit également à la formation de

polarons. Ces polarons sont négatifs du côté de la cathode, car ils correspondent à l'injection d'électrons. Ils sont positifs du côté de l'anode, car ils correspondent à l'injection de trous (c'est-à-dire à l'éjection d'électrons).



Mécanisme d'électroluminescence dans les polymères π -conjugués

Remarque : il est peu probable que des bipolarons soient créés à cet instant, car ceux-ci s'observent principalement dans le polymère conducteur pour de très forts taux de dopage. Le transport de charges peut être ainsi décrit par un modèle "simple" de sauts intra- et/ou inter-chaînes des porteurs. La recombinaison des polarons de signes opposés produit un exciton, état singulet qui retombe à l'état fondamental en émettant de la lumière dont la couleur est liée à E_g . L'intérêt est évidemment d'obtenir les différentes couleurs du spectre visible. Ceci peut être réalisé relativement facilement avec les polymères conjugués au sein d'une même famille d'homopolymères, par la substitution des unités monomères par des groupements judicieusement choisis. D'une façon générale, **la substitution d'un polymère par des groupements donneurs déplace l'émission vers le rouge** (rétrécissement du gap). **La substitution du polymère par des groupements accepteurs provoque l'effet inverse et donc un déplacement de l'émission vers le bleu**. Une autre manière de contrôler la couleur émise consiste à synthétiser des copolymères multiblocs dans lesquels les blocs responsables de la luminescence sont des oligomères conjugués comme par exemple des oligothiophènes ou des oligophénylènevinylènes. Comme on le verra plus loin, le domaine d'application potentiel de ces matériaux adaptatifs émissifs concerne les diodes électroluminescentes (PLEDs pour Polymer Light Emitting Diodes).

Le phénomène inverse est l'effet photovoltaïque, où l'absorption d'un photon (e.g. sous rayonnement du soleil) donne naissance à un exciton qui migre à une interface entre des matériaux donneurs et accepteurs d'électrons pour s'y dissocier et enfin les porteurs de charges sont transportés vers les électrodes positive et négative afin de délivrer un courant électrique.

Solubilité et mise en forme à basse température

Les polymères semi-conducteurs sont des macromolécules organiques qui sont solubles ou dispersables dans la plupart des solvants communs. Les **procédés de fabrication** des dispositifs optoélectroniques organiques sont donc faciles à mettre en œuvre à basse température et donc peu coûteux. Les techniques d'impression (e.g. jet d'encre, rouleau à rouleau, 'spray', etc.) ou d'enduction qui utilisent la matière première sous forme d'encres présentent un intérêt majeur à condition de maîtriser les étapes de formulation des composés qui constituent les différentes couches des divers dispositifs et d'adapter la rhéologie des encres. Dans ce domaine les polymérisations en milieu dispersés (ou polymérisations hétérogènes) peuvent jouer un grand rôle car elles permettent d'obtenir

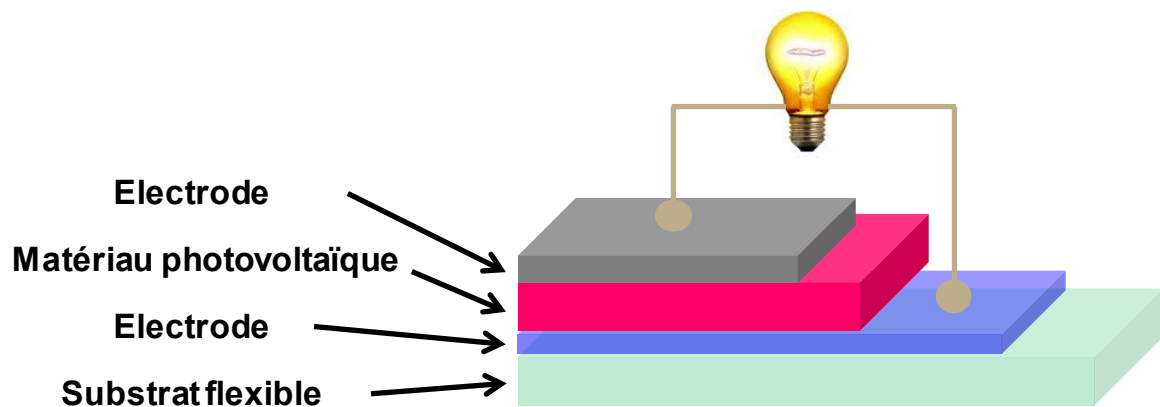
des polymères et copolymères dans une grande gamme de masses molaires et de tailles de particules dans des phases dispersantes (allant de la phase aqueuse à des solvants plus ou moins polaires non toxiques) compatibles avec les technologies requises. D'ores et déjà des dispersions de polymères semi-conducteurs sont utilisées à grande échelle dans l'électronique organique et le photovoltaïque notamment, à savoir le poly(3,4-éthylène dioxythiophène) dopé et stabilisé par le Poly(styrène sulfonate), plus connu sous le nom de PEDOT:PSS et utilisé sous forme de dispersions aqueuses.

4/ Exemples d'applications

En raison de leurs propriétés électroniques et optiques, de leur facilité de synthèse (avec la possibilité de faire varier le design moléculaire) et de leur mise en œuvre aisée, y compris sur support flexible, les polymères semi-conducteurs participent à l'émergence de l'électronique organique. Ceci inclut de nombreux dispositifs optoélectroniques, qui sont pour la plupart flexibles, plus polyvalents et aisés à fabriquer que leurs homologues obtenus à partir de semi-conducteurs classiques.

On peut ainsi évoquer les diodes électroluminescentes (OLED pour l'acronyme en anglais ou PLED comme vu plus haut), le photovoltaïque organique (OPV), les transistors organiques à effet de champs (OFET), les capteurs etc. Ces dispositifs, en plus d'être flexibles, peuvent adopter des formes complexes et variées grâce des procédés et des techniques de mise en forme d'impression ou d'enduction.

Dans le schéma ci-dessous, est représentée une cellule photovoltaïque organique. Le polymère semi-conducteur, mélangé à un autre semi-conducteur organique (un dérivé de fullerène) constitue la couche active. Cette dernière est intégrée entre deux électrodes dont une est transparente.



Le film photovoltaïque ASCA[®], est construit sur le même principe et est développé par une société de Loire Atlantique : ARMOR. Le substrat souple et les techniques de fabrication dites de « rouleau à rouleau », permettent d'intégrer une cellule solaire flexible à divers objets comme des sacs ou des voiles de bateaux.

Les OLEDs ou PLEDs sont basées sur le même principe : un polymère actif, qui constitue ici une couche qui émet la lumière au lieu de l'absorber, entre deux électrodes. Des couches intermédiaires peuvent se rajouter afin de faciliter l'injection de charges (électrons ou trous). Ces dernières peuvent également être constituées de polymères π -conjugués (notamment pour le transport de trous). Si les électrodes sont flexibles, par exemple si elles sont constituées d'un polymère π -conjugué comme le PEDOT, fortement dopé, il est possible d'avoir des OLEDs 100% flexibles.

5/ industrialisation / perspectives

D'un point de vue industriel, on retrouve de tels matériaux surtout dans les domaines de l'affichage et de l'éclairage (OLED) assez matures. Les polymères π -conjugués constituent la couche qui permet l'injection de « trous » (charges positives) et/ou la couche émettrice elle-même. De tels matériaux sont développés par des groupes de chimie comme Merck (Allemagne) ou Sumitomo Chemicals (Japon). On peut ainsi retrouver ce type de matériaux dans des écrans utilisant la technologie AMOLED (Active-Matrix Organic Light-Emitting Diode, c'est à dire diode électroluminescente organique à matrice active), ou bien dans des écrans utilisant l'OLED comme dispositif d'éclairage. Ils sont déjà commercialisés par des sociétés comme Samsung ou LG. Ces fabricants de matériels électroniques ont ainsi déjà développé des prototypes de téléviseurs ou des 'smartphones' entièrement flexibles en utilisant ce type de semi-conducteurs. Le marché de l'électronique organique flexible en général est un domaine en pleine expansion. En plus des écrans OLED flexibles déjà évoqués, le développement des transistors organiques (OTFT) imprimés sur substrats souples, notamment par la société Plastic Logic, va permettre l'essor et l'industrialisation de l'électronique plastique 100% imprimée. Dans le domaine des cellules photovoltaïques organiques, les acteurs sont encore émergents et les cellules organiques sont en concurrence avec des solutions hybrides (inorganique-organique). Cependant on peut citer la société ARMOR qui développe son film photovoltaïque ASCA déjà évoqué.

Le polymère semi-conducteur commercialement disponible le plus commun est le PEDOT:PSS évoqué plus haut. Il est considéré comme le "pionnier" car il a été le premier de ce type à être commercialisé sous forme d'encre conductrice ou dispersions colloïdales aqueuses. Il trouve des applications dans de nombreux secteurs de l'optoélectronique comme le photovoltaïque, les capteurs ou les afficheurs électro-chromes pour ne citer qu'eux.

Dans le domaine des capteurs flexibles on peut citer l'activité en pleine croissance de la société ISORG qui développe en particulier des photo-détecteurs ou capteurs d'images.

Le secteur d'avenir le plus prometteur pour les polymères conducteurs intrinsèques se situe à l'interface avec la biologie sous le nom de "bioélectronique". Dans ce cas, les matériaux recherchés font appel à une double conduction ou conduction mixte électronique/ionique. Il existe d'ores et déjà de nombreux exemples dans la littérature scientifique où la conduction mixte est apportée au polymère π -conjugué par des substituants ou séquences ionogènes, ou via des complexes avec des polymères électrolytes (*e.g.* PEDOT:PSS). Le dispositif de choix qui permet de faire l'interface entre des signaux biologiques et un transducteur mesurant un courant électrique est un transistor organique électrochimique dit OECT pour 'Organic Electrochemical Transistor'. Par exemple, une réaction biochimique peut modifier l'état de dopage d'un matériau polymère conducteur organique et générer une lecture électronique. Inversement, un signal électronique provenant d'un dispositif type OECT peut stimuler un événement biologique. Les voies de synthèse des polymères pour la "bioélectronique" doivent inclure, en plus des critères déjà mentionnés plus haut comme des catalyses sans métaux et des procédés plus "propres", une bonne compatibilité avec les systèmes et fonctionnalités biologiques visés via des monomères fonctionnels ou des étapes de post-fonctionnalisation idoines. On parle par exemple de dispositifs cutanés et implantables qui pourraient respectivement surveiller des phénomènes physiologiques et stimuler des actions biologiques via les neurones ou les synapses.