

# Les matériaux avancés, moteurs de l'innovation en électronique

D'après la conférence de Vincent Thulliez

*Diplômé de l'École polytechnique de Louvain, Vincent Thulliez travaille depuis vingt-cinq ans dans la Recherche & Développement du groupe Solvay. Il est actuellement responsable du groupe nanomatériaux fonctionnels après avoir travaillé pendant huit ans sur des projets de Recherche & Développement dans le domaine de l'électronique imprimée et des diodes électroluminescentes organiques (OLED).*

Entrons au cœur de la chimie des tablettes et des Smartphones, qui fait partie du métier du groupe chimique Solvay, dont les activités sont rappelées dans l'**Encart « Solvay et la chimie »**. Ce chapitre

complète le **Chapitre de J.-C. Florès**, de l'ouvrage *Chimie et technologies de l'information* (EDP Sciences, 2014), et entre plus en détail dans la chimie des matériaux pour comprendre comment marchent ces technologies.

## SOLVAY ET LA CHIMIE

### Cap sur la chimie

Le groupe Solvay a fêté en 2013 ses 150 ans. Tout a démarré en 1863 lorsqu'Ernest Solvay a développé un nouveau procédé de fabrication du carbonate de soude alors principalement utilisé dans l'industrie du verre. Très vite, la Société créée s'est développée internationalement et Solvay a été l'une des premières entreprises multinationales présentes à la fois aux États-Unis et en Europe. Au début du XX<sup>e</sup> siècle, a eu lieu la grande révolution des matières plastiques, et Solvay se diversifie en deux pôles : la chimie et les plastiques.

Plus récemment, dans les années 1970, Solvay s'est investi dans la chimie pharmaceutique, et cela a duré une trentaine d'années. Il y a quelques années, le groupe dû faire face à un choix difficile : ne pouvant tout faire, Solvay a choisi

de continuer de croître préférentiellement dans la chimie en revendant son secteur pharmaceutique et en faisant l'acquisition du groupe Rhodia afin de constituer un grand groupe chimique compétitif à l'international, et actif dans de nombreux domaines.

### Une chimie diversifiée

La **Figure 1** résume les domaines d'applications de la chimie dans lesquels intervient Solvay, avec un chiffre d'affaires de douze milliards d'euros et trente mille employés répartis maintenant dans le monde entier, avec encore une dominance en Europe, mais également un développement aux États-Unis et en Asie. Le marché de la consommation représente son plus gros marché (28 %). L'automobile et la construction sont deux domaines d'applications où l'on retrouve de nombreux produits chimiques et également des polymères. Viennent ensuite l'électricité et l'électronique, thèmes de ce chapitre, qui ne représentent actuellement que 7 %, puis on trouve l'énergie, l'environnement, l'agriculture et le papier. Solvay travaille donc avec un portefeuille très diversifié d'applications.



Figure 1

Solvay : un exemple de la diversité des marchés d'un grand groupe de la chimie.

### Un leader en chimie pour répondre aux défis planétaires

Solvay, n'étant pas le plus grand des groupes chimistes mondiaux, doit choisir les domaines d'applications dans lesquels il souhaite être parmi les leaders. La **Figure 2** résume quelques exemples de solutions innovantes du groupe face aux défis mondiaux.

Dans le domaine des polymères, Solvay fabrique des polymères barrières utilisés dans les emballages agroalimentaires pour protéger les aliments de l'oxygène, des polymères de hautes spécialités et des polymères techniques.

La silice est une autre spécialité du groupe : elle est utilisée dans la fabrication des pneus pour améliorer leurs propriétés d'adhérence et diminuer ainsi la consommation des véhicules<sup>1</sup>.

1. Au sujet des pneus, voir l'ouvrage *Chimie et transports*, Chapitre de D. Aimon, coordonné par M.-T. Dinh-Audouin, D. Olivier et P. Rigny, EDP Sciences, 2014.

Les terres rares, utilisées typiquement dans les néons, mais maintenant aussi dans les éclairages à diodes électroluminescentes (LED), sont aussi un domaine important de la R&D. Le groupe est également bien placé dans la fabrication des produits grand public, notamment les tensioactifs utilisés dans les shampoings, et il a une position de leader mondial dans les produits chimiques de base, comme le carbonate de sodium pour l'industrie verrière, ou l'eau oxygénée qui est utilisée notamment pour le blanchissement de la pâte à papier.

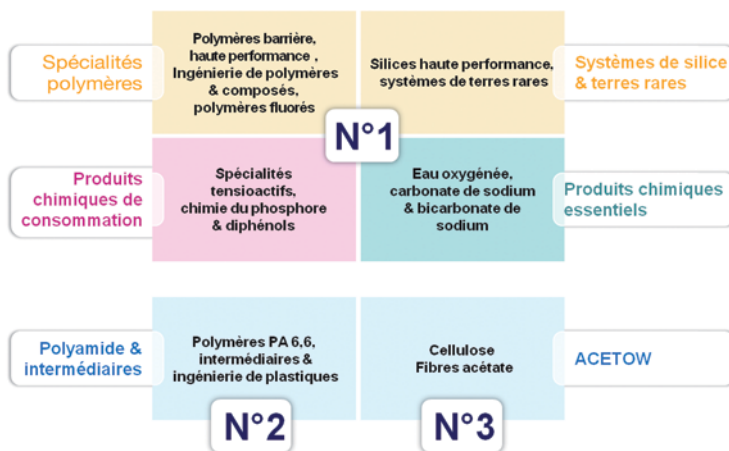


Figure 2

Les domaines dans lesquels Solvay figure parmi les trois premiers leaders mondiaux.

Le **Tableau 1** résume la politique de recherche et innovation face aux grandes tendances et aux défis mondiaux qui sont liés aux changements climatiques, aux ressources qui deviennent de plus en plus difficiles à exploiter, au nombre de consommateurs qui augmente particulièrement en Asie, et au domaine de la santé. Les programmes de recherche du groupe s'alignent sur toutes ces grandes tendances.

Tableau 1

Les réponses de Solvay aux défis actuels.

Grandes tendances de la croissance en produits chimiques	Domaines majeurs d'innovations de Solvay	Quelques réponses actuelles
Changement climatique	Chimie renouvelable	Épichlorohydrine bio-sucrée Epicerol®
Raréfaction des ressources	Matériaux avancés & formulations	Spécialités polymères pour dispositifs intelligents
Plus d'un milliard de nouveaux consommateurs	Énergie soutenable	Développement de piles à combustibles
Santé & bien-être	Électronique organique	Nouvelle génération d'OLED
	Procédés écologiques	Recyclage de terres rares
	Produits chimiques de consommation	Réduction d'acide gras et de sucre grâce à l'arome vanille

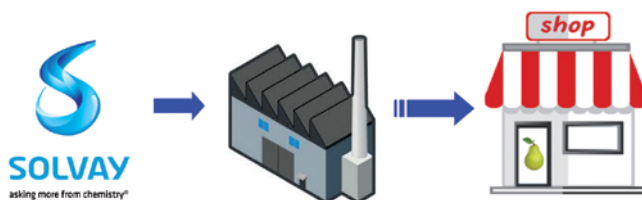
### Le domaine de l'électronique

Le domaine de l'électronique ne représente actuellement que 7 % du chiffre d'affaires de Solvay, mais c'est un marché en forte croissance au sein duquel le groupe souhaite se développer.

Historiquement, Solvay en tant que groupe chimique, a toujours vendu des produits chimiques à des industries utilisatrices (**Figure 3**) : par exemple, on en a besoin pour la fabrication des semi-conducteurs ; les industriels de ce domaine sont donc clients de Solvay et pas uniquement pour fabriquer leurs semi-conducteurs, mais aussi pour la fabrication de leurs usines qui utilisent des tubes en plastiques, des vannes, etc., fabriqués par le groupe. Cependant, une usine ne se construit pas tous les jours ; pour pouvoir augmenter le potentiel dans ce domaine, Solvay s'oriente maintenant davantage vers les produits de consommation. C'est ainsi que le groupe se retrouve dans les tablettes et les Smartphones...

Figure 3

Solvay vend au fabricant,  
pas au consommateur, mais  
ce modèle va évoluer.



### 1 La chimie et les constituants des tablettes et Smartphones

Où sont les produits de la chimie ?

Il existe peu de différences entre les tablettes et les Smartphones sur ce point

(**Figure 4**). Prenons les exemples d'Apple (iPad et iPhone) et de Samsung. Chez Samsung, il est vraiment très compliqué de dire où commence la tablette et où se termine le Smartphone. Il en est de même au niveau technologique. Par contre, chez Apple,

Figure 4

Tablettes et Smartphones : on ne voit plus la différence !



entre un iPhone et un Ipad, il y a un rapport de surface de un à cinq, ce qui pour un chimiste veut dire l'utilisation de cinq fois plus de matériaux.

Le **Tableau 2** résume les grandes tendances du marché des tablettes et des Smartphones. Les utilisateurs veulent toujours plus de performances, mais aussi du matériel qui soit plus fin et plus léger, et l'on voit qu'il y a certaines contradictions dans ces demandes que les fabricants essayent de résoudre. On veut aussi des appareils incassables et évidemment moins chers. Quelles sont les technologies qui permettent d'atteindre ces performances ?

Typiquement, passer du LCD (« *Liquid crystal display* ») à l'OLED (« *Organic Light-Emitting Diode* », voir le **Chapitre de L. Hirsch** de *Chimie et technologies de l'information*) permet d'avoir une meilleure qualité d'image, et également de faire des écrans plus fins, plus légers et naturellement compatibles avec des écrans flexibles.

Les nouvelles batteries représentent un élément très important de la R&D, y compris du point de vue du rapport poids/volume, etc. La substitution

des métaux par des plastiques permet aussi de gagner en poids, et la substitution du verre par des plastiques permet de gagner en résistance aux chocs et en flexibilité.

Enfin, alors que l'on associe actuellement l'électronique à des procédés sous vide qui nécessitent des équipements très chers et très lourds, l'objectif dans le futur est de pouvoir fabriquer certaines de ces pièces par impression. Bien que ces technologies d'impression, à priori, soient plus adaptées pour de grandes surfaces, et malgré les problèmes à résoudre, c'est un large domaine de recherche (qui est traité dans le **Chapitre d'I. Chartier** de *Chimie et technologies de l'information*).

## 2 De la fonctionnalité recherchée au matériau

La **Figure 5** représente la vue éclatée d'une tablette, Samsung à gauche et Apple à droite, avec toutes les pièces qu'on y trouve, auxquelles sont associées des fonctionnalités. Concentrons-nous sur trois fonctionnalités importantes : l'écran, les pièces mécaniques et la batterie.

Tableau 2

Les grandes tendances dans le domaine des tablettes et des Smartphones.

• Plus performant	• Substitution LCD → OLED
• Plus fin	• Nouvelles batteries
• Plus léger	• Substitution métal → plastique
• Incassable (voire flexible)	• Substitution verre → plastique
• Moins cher	• Substitution dépôt sous vide → impression

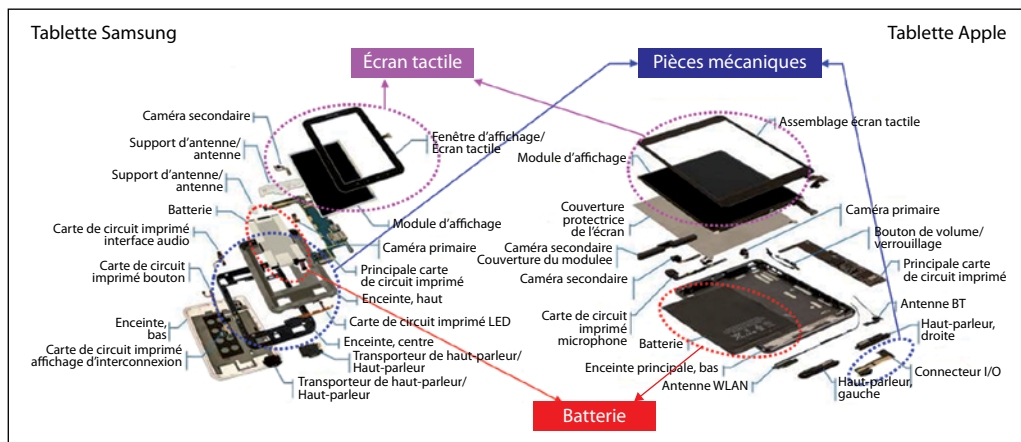


Figure 5

Vues éclatées d'une tablette Samsung Galaxy (à gauche) et d'une tablette Apple iPad Mini (à droite).

Source : d'après IHS Electronics and Media.

## 2.1. L'écran tactile

### 2.1.1. Principe de l'affichage

La première fonction de l'écran est de fournir l'image, ce qui fait intervenir de nombreux composants (Figure 6), dont le principe de fonctionnement est expliqué plus en détail dans les *Chapitres d'I. Chartier* et de *L. Hirsch* (*Chimie et technologies de l'information*).

Au niveau d'un écran LCD (Figure 6A), la lumière est générée, historiquement par des sortes de petits néons, maintenant par des diodes électroluminescentes ; puis elle passe ou ne passe pas à travers des cristaux liquides<sup>1</sup>, selon leur orientation qui dépend du voltage appliqué. Cela signifie que dans chaque petit pixel, un transistor permet d'appliquer un voltage et d'orienter les cristaux liquides qui laissent ou ne laissent pas passer la lumière (au sujet des transistors, voir le *Chapitre*

*de Y. Le Tiec*). Cette lumière, lorsqu'elle passe, traverse ensuite des filtres colorés, rouges, verts, bleus, les trois couleurs fondamentales qui permettent de recréer l'image. L'ensemble constitue un assemblage très complexe. Un autre point important est qu'il y a beaucoup de perte de luminosité, et que la lumière qui traverse l'écran ne représente finalement que quelques pourcents de celle qui est générée de l'autre côté de l'écran.

Pour un écran OLED, le principe est plus simple (Figure 6B) car la lumière est vraiment générée dans chaque pixel. On utilise pour chaque pixel des matériaux électroluminescents qui, lorsqu'on leur applique un courant, génèrent de la lumière, et il existe des pixels de trois couleurs : rouge, vert, bleu. En pratique, il y a bien sûr encore d'autres contraintes qui expliquent que les écrans OLED ont nécessité des recherches assez longues avant d'apparaître sur le marché. Samsung a été pionnier pour l'utilisation des OLED

1. Un cristal liquide est intermédiaire entre un liquide et un solide cristallisé.

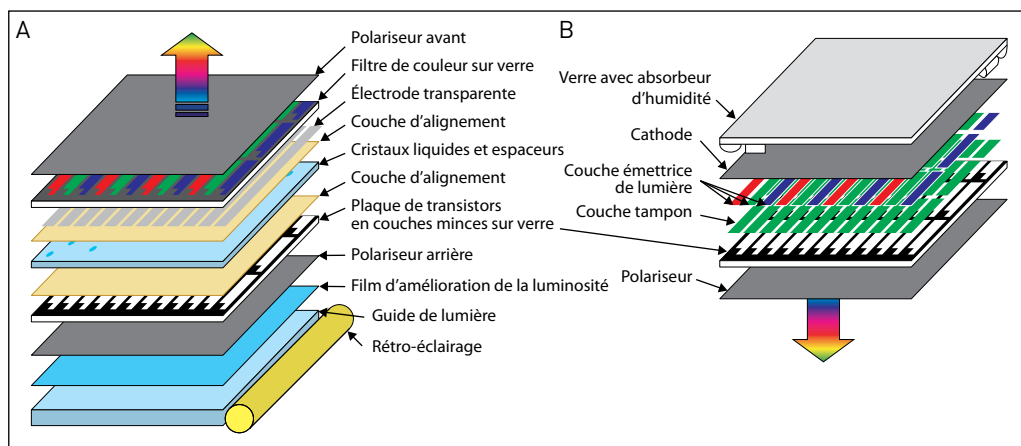


Figure 6

A) Schéma d'une vue éclatée d'un écran LCD (A) et d'un écran OLED (B).

au niveau des téléphones, et dans la gamme Samsung Galaxy, les écrans OLED ont clairement envahi le marché. Au niveau des écrans de télévision, après de nombreux problèmes au démarrage, les écrans OLED démarrent à un coût encore très élevé (8 000 €), mais on peut s'attendre à une diminution drastique d'ici quelques années.

### 2.1.2. Les matériaux de l'affichage

Pour les écrans LCD, Solvay prépare des pâtes pour fabriquer les filtres colorés. Lors de la fabrication comme lors de l'utilisation, on doit éliminer les décharges électriques qui abiment les circuits, et donc éviter l'accumulation de poussières sur l'écran. Solvay fabrique des produits antistatiques pour éviter ces phénomènes. Il faut en effet savoir que dans un écran haute définition, on a deux millions de points constitués de chaque fois trois couleurs, ce qui fait six millions de pixels, et il faut que ces six millions de pixels fonctionnent sans défaut. Il faut donc être très strict sur

les conditions de fabrication : la moindre particule est à éviter car si une particule métallique par exemple vient se déposer sur un pixel, elle provoque un court-circuit qui détruira le pixel. Pour tout ce qui concerne le décapage, la fabrication, etc., il faut donc fournir des produits ultra-purs (voir aussi le **Chapitre de J.-C. Flores** de *Chimie et technologies de l'information*). Pour cela, Solvay fournit des produits comme de l'acide fluorhydrique ou de l'eau oxygénée, sous forme de grades spéciaux, calibrés pour l'industrie électronique. Solvay fournit aussi des produits qui servent au polissage.

Les écrans OLED se développent, et notamment, pour les futures générations d'affichage, on verra apparaître les écrans OLED flexibles réalisés sur des films plastiques qui s'enroulent sur une petite bobine. Cette technologie n'est encore qu'au niveau du prototype et il reste de nombreux problèmes à résoudre pour arriver en fabrication, mais cela arrivera un jour.



Figure 7

De nouvelles encres sont développées pour l'affichage d'OLED imprimées.

Source : Solvay.

Si le but ultime est un écran entièrement flexible, il est dès à présent intéressant d'avoir un écran simplement résistant aux chocs. C'est l'un des principaux problèmes des utilisateurs de tablettes et Smartphones. Dans ce cadre, Solvay développe des matériaux pour les structures OLED qui pourraient être imprimés sur des films plastiques (Figure 7). L'idée à terme est de pouvoir faire des écrans de plus grande dimension qu'on pourrait dérouler ou enrouler dans sa poche sans qu'ils ne s'abiment lors de l'utilisation.

Un autre domaine est le domaine du « papier électronique », typiquement les livres électroniques de type Amazon Kindle, qui utilisent une autre technologie d'écran qui a l'avantage de consommer beaucoup moins de courant, mais qui par contre n'existe pour le moment qu'en noir et blanc. On utilise actuellement des transistors classiques au silicium, qui pourraient être remplacés par des matériaux organiques pouvant être utilisés pour imprimer les transistors. Dans ce domaine, Solvay propose d'une part des matériaux semi-conducteurs mais également des matériaux diélectriques, le gros avantage

étant de combiner différents matériaux pour proposer un package complet.

### 2.1.3. La fonction tactile

Le retour tactile est une autre fonction importante de l'écran, notamment pour le clavier virtuel. Ce n'est pas le cas chez tous les fabricants, mais certains proposent ce qu'on appelle le retour haptique, c'est-à-dire que lorsqu'on touche une touche, on a un retour de vibrations qui permet de confirmer que l'information a bien été enregistrée. Cela est actuellement réalisé avec de petits moteurs qui vibrent. Le problème est que ces moteurs prennent de la place, augmentent le poids et consomment beaucoup d'énergie.

Pour pallier à ce problème, Solvay propose des matériaux polymères piézoélectriques, c'est-à-dire qu'une pression sur les matériaux génère un voltage (Figure 8), et l'inverse est également vrai : quand on applique un voltage, ils peuvent se déformer et donc créer une vibration. Cette vibration peut donc se faire uniquement sur la lettre qui a été touchée.

Toutes les tablettes font appel à un écran tactile pour pouvoir

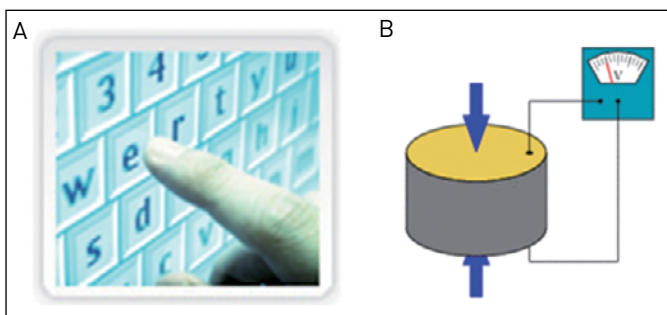


Figure 8

A) Le retour tactile utilise un matériau piézoélectrique (schéma du fonctionnement : B).



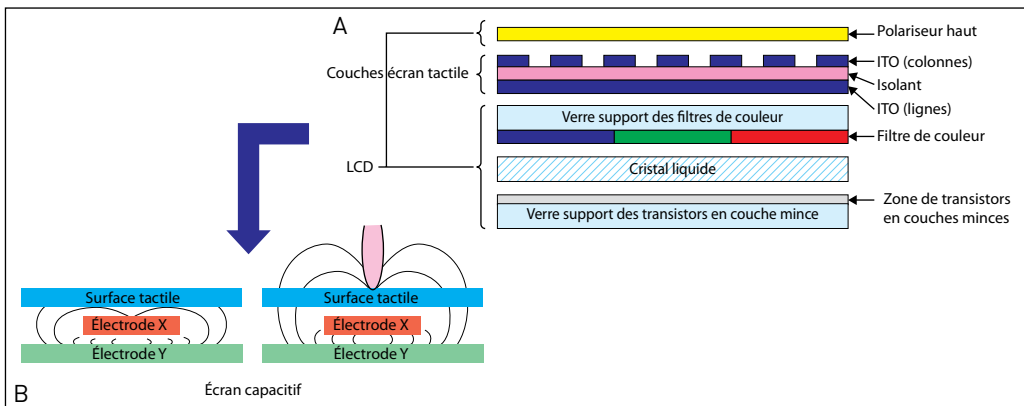
interagir avec l'utilisateur. La **Figure 9** donne le schéma de fonctionnement d'un écran tactile. Actuellement, il existe au-dessus du LCD un ensemble de couches représentées en bleu sur la **Figure 9A** qui constituent un réseau XY finement quadrillé d'électrodes séparées par une couche isolante (en rose). Lorsque l'on touche un endroit de la couche de surface (en jaune), le positionnement du doigt est détecté, ce qui permet d'envoyer l'information à l'interface. La **Figure 9B** représente la détection du positionnement du doigt : il y a, entre chacune des deux électrodes du réseau XY, un champ électromagnétique qui est perturbé par le contact du doigt avec la couche de surface. Comme le réseau XY est finement quadrillé, on peut repérer avec précision l'endroit où le champ a été perturbé. Mais comme ces électrodes du réseau XY sont positionnées devant l'écran, il faut qu'elles soient transparentes. Solvay a développé des matériaux et des procédés adaptés à la fonction tactile. Pour les électrodes du réseau XY, on a

besoin d'un matériau à la fois conducteur et transparent. Le problème est que si les meilleurs conducteurs sont les métaux, ils ne sont pas transparents, et à l'inverse, les matériaux transparents comme les polymères ou le verre ne sont pas conducteurs d'électricité du tout. Certains oxydes mixtes permettent cependant d'avoir à la fois la conductivité et la transparence. Le plus utilisé actuellement est un oxyde mixte d'étain et d'indium (ITO, **Figure 9**).

Tous les écrans LCD ou les écrans OLED ont des électrodes transparentes en ITO, mais elles sont préparées par dépôt sous haut vide. Donc le dépôt d'ITO sur toute la surface de la couche support doit ensuite être retiré aux endroits où l'on n'en a pas besoin afin de constituer le réseau XY d'électrodes. Pour éviter cette étape délicate à réaliser, Solvay a développé des encres à base d'ITO qui permettent de déposer ce matériau par impression et uniquement à l'endroit où l'on en a besoin ; mais la transparence n'est jamais parfaite.

**Figure 9**

La fonction tactile : A) schéma des couches superposées de la couche supérieure de l'écran et du dispositif LCD ; B) schéma du fonctionnement d'un écran tactile. ITO : oxyde d'étain et d'indium.



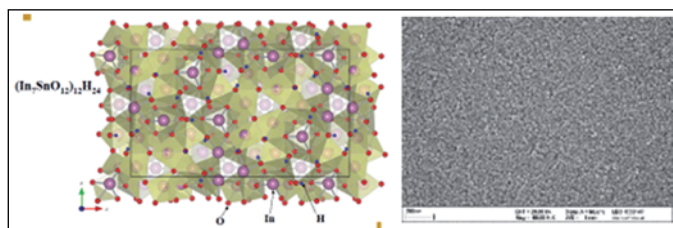


Figure 10

Les matériaux pour la fonction tactile : oxyde mixte d'étain et d'indium (ITO). À droite, une image en microscopie électronique d'un réseau imprimé en ITO.

Même si l'ITO donne satisfaction, nous avons déjà vu qu'il présente certaines limitations : d'abord son prix est variable, et sa disponibilité à long terme n'est pas tout à fait assurée. Mais surtout, il est assez fragile. La courbe de déformation de la **Figure 11A** montre que lorsque qu'on dépasse 3 % de déformation, la tension augmente fortement, et le matériau, qui fondamentalement est une céramique (donc peu flexible), craque. Dans ce cas, l'électrode transparente se fissure, elle n'est plus conductrice et l'écran ne répond plus.

Pour pallier cette fragilité, nous proposons des solutions à base de polymères conducteurs (la **Figure 11B** donne la résistance, qui est inversement proportionnelle à la conductivité), qui résultent d'une combinaison de deux produits (fabriqués par d'autres sociétés), permettant d'obtenir des fonctionnalités intéressantes. Par

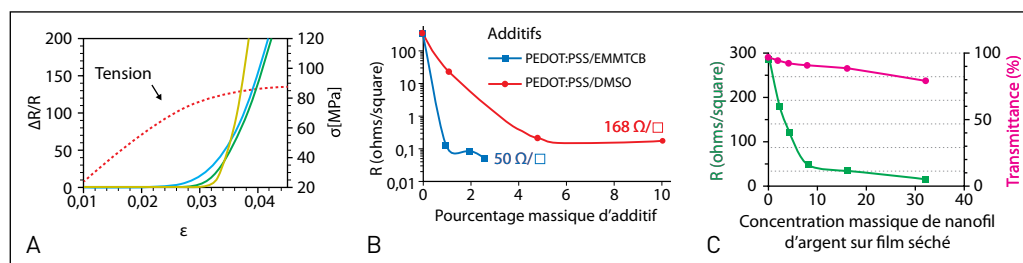
exemple, par ajouts d'additifs, on peut beaucoup augmenter la conductivité de polymères initialement peu conducteurs. Mais les additifs classiques ne donnent pas de bons résultats, et des recherches de formulation ont été nécessaires. Ensuite, ces « polymères additivés » peuvent être facilement imprimés sur les écrans.

Une autre solution, en cours de développement, a été envisagée : elle utilise des nanofils d'argent (**Figure 11C**). L'argent est métal très bon conducteur mais pas transparent. Mais si l'on arrive à fabriquer des nanofils d'argent déposés uniformément sur la surface, ils n'empêchent que très peu le passage de la lumière. On peut alors conserver 90 % de la transparence avec une conductivité suffisante pour l'application.

Pour aller plus loin encore, on peut envisager l'utilisation du graphène (voir le **Chapitre de P. Simon**, de *Chimie et technologies de l'information*). Le graphène est un plan de carbone : quand on écrit avec une mine de crayon sur une feuille papier, on y dépose des plans de graphène. Le graphène est un plan unique d'atomes de carbone, qui possède des propriétés électroniques merveilleuses

Figure 11

A) Courbes de déformation de l'ITO en fonction de la tension appliquée ; B) courbe de résistance du polymère en fonction du pourcentage d'additif ; C) ajout de nanofils d'argent : évolution de la résistance et de la conductivité en fonction de sa concentration massique d'argent.





offrir des matériaux adaptés à chaque demande. Les principales propriétés recherchées sont :

- la rigidité (mais associée à une certaine déformabilité) et l'optimisation des prix. Quand on injecte le polymère fondu dans le moule, une petite partie a tendance à sortir du moule, créant des bavures qu'il faut éliminer manuellement, ce qui comporte un coût ;
- la productivité à améliorer : quand une pièce refroidit, elle peut se déformer, alors que la tablette doit rester plate ;
- la résistance au feu est aussi très importante, surtout quand on évolue vers des écrans plus grands, où les quantités de matière deviennent importantes ;
- l'aspect bio-sourcé est un point qui prend de plus en plus d'importance : fabriquer les matières plastiques à partir de ressources naturelles et non plus à partir du pétrole.

La résolution de ce cahier des charges nécessite donc des compromis dans le choix des matériaux selon la nature des pièces mécaniques et leur utilisation (*Figure 13*).

### 2.3. La batterie

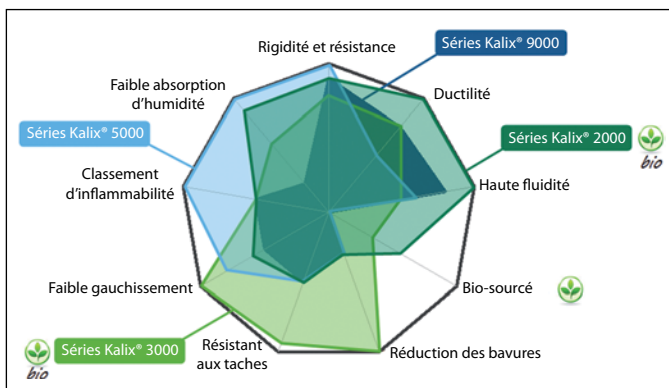
Le fonctionnement des batteries étant expliqué dans le *Chapitre de Y. Le Tiec de Chimie et technologies de l'information*, nous nous focaliserons sur le rôle de la chimie dans la fabrication des composants. Le principe de fonctionnement des batteries lithium-ion est rappelé sur la *Figure 14A*. La place des éléments de la batterie est respectivement schématisée dans la *Figure 14B* pour les batteries cylindriques, et la *Figure 14C* pour les batteries plates.

Solvay a mis au point des matériaux pour améliorer les propriétés des trois principaux éléments constituant les batteries (*Figure 15*) :

- les **électrodes** : un liant à base de fluorure de polyvinylidène (PVDF) permet la cohésion des revêtements d'électrodes, leur adhérence au substrat, ainsi que la capacité de stockage du lithium, la stabilité électrochimique et la conductivité ;
- le **séparateur** : différents copolymères ont été mis au point pour améliorer la tenue mécanique et la conductivité

Figure 13

Les nouveaux développements de matériaux pour les pièces mécaniques.



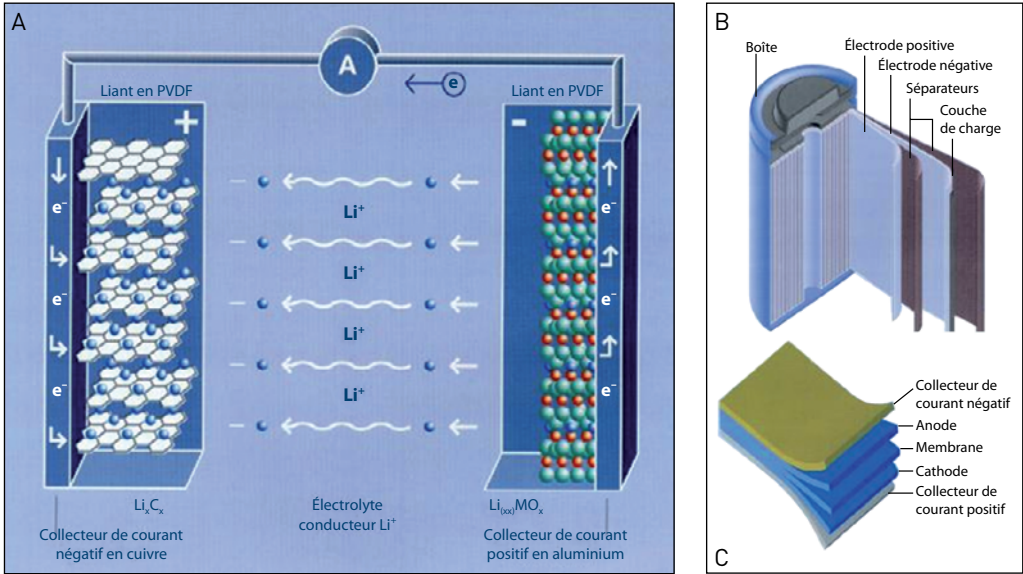


Figure 14

A) Schéma de fonctionnement d'une batterie lithium-ion ; B) vue éclatée d'une batterie cylindrique ; C) vue éclatée d'une batterie plate. PVDF : polyfluorure de vinylidène.

Source : Solvay.

ionique des séparateurs (au sujet des copolymères, voir le **Chapitre de I. Cayrefourcq** de *Chimie et technologies de l'information*) ;

- l'**électrolyte** : l'inflammabilité des électrolytes est un gros problème qui a conduit à des accidents comme par exemple des batteries de Boeing Dreamliner qui ont

récemment pris feu. Nous avons mis au point des additifs qui permettent à la fois de diminuer ce problème et d'améliorer la conductivité ionique (Figure 15).

Après le passage de la pile standard à la pile cylindrique, puis à la pile plate pour mieux exploiter la forme des téléphones, les nouveaux

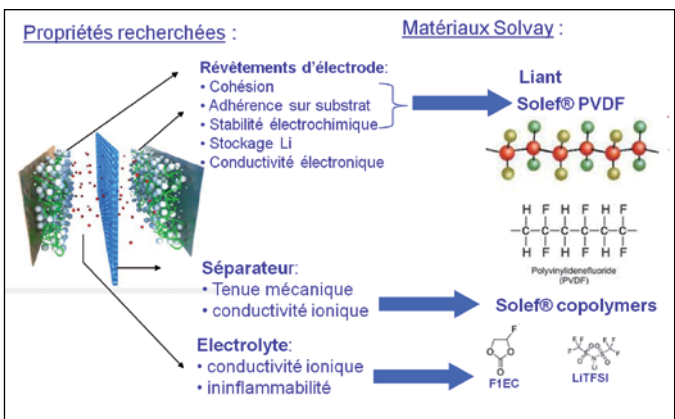


Figure 15

De nouveaux matériaux pour améliorer les batteries.

développements vont vers les batteries de plus en plus flexibles, pour les intégrer dans les moindres recoins, et à terme les batteries imprimables. En ce sens, un prototype de batterie plate et flexible a été mis au point dans le cadre d'une collaboration entre Solvay et le CEA.

## **La chimie conditionne les tablettes et Smartphones de demain**

Ces exemples montrent que dans le domaine des tablettes et des Smartphones comme dans beaucoup d'autres, la chimie est à la base de toute technologie moderne. Bien que ses contributions soient souvent bien cachées, et qu'il faille aller au fin fond des pièces pour en prendre conscience, elles sont essentielles au bon fonctionnement des appareils qui nous entourent. Solvay développe dans ce domaine une large gamme de produits, non seulement pour les besoins actuels mais aussi pour les besoins futurs.