
Fabrication de films minces par impression de nanoparticules de silicium

Points clés de ce chapitre :

- *Définition du cahier des charges pour l'impression d'une encre de nanoparticules,*
- *Taille et physico-chimie de surface des nanoparticules en fonction de la méthode de synthèse,*
- *Couple propriétés rhéologiques de l'encre/énergie de surface du substrat pour contrôle de la morphologie des impressions,*
- *Adaptation du procédé de séchage en fonction de l'encre,*
- *Mise en évidence des interdépendances entre les caractéristiques de l'encre et le procédé de fabrication menant à l'obtention de couches à morphologie contrôlée.*

Dans le premier chapitre, les propriétés spécifiques des nanoparticules de silicium ont été décrites ainsi que leur utilisation dans les cellules solaires. Aucune encre de nanoparticules de silicium n'est disponible dans le commerce à contrario des encres de nanoparticules métalliques ou de semiconducteurs organiques. Quelques industriels : Innovalight (Antoniadis 2011), Kovio (Guo et al. 2011) et Nanogram (Chiruvolu et al. 2012) ont développé leurs propres encres de silicium, à base de nanoparticules ou de précurseurs chimiques. Ils les revendiquent imprimables par jet d'encre ou sérigraphie. Cependant, ils restent très confidentiels sur leurs propriétés et protègent leur utilisation et les procédés de fabrication par de nombreux partenariats et brevets. Un développement en partenariat avec différents partenaires académiques (ICG, CEA Saclay) et industriels (Meliorum Inc.) a donc été nécessaire afin d'obtenir des encres de silicium imprimables par jet de matière (Table 2.2).

Dans une première partie, une évaluation de ces encres a été menée selon les paramètres décrits dans la Table 2.1. Ces paramètres sont déterminants pour la bonne jetabilité d'une encre. La taille et la physico-chimie de surface sont des points clés qui ont été particulièrement étudiés.

Dans une seconde partie, le procédé de dépôt par jet de matière menant à la réalisation de couches minces continues et homogènes est détaillé. Une attention particulière a été donnée à l'étude de l'interaction encre/substrat (via différentes préparations de surface et des mesures d'énergie de surface) et au procédé de séchage des couches qui se sont avérés être des étapes déterminantes du procédé de fabrication.

Table 2.1 Propriétés des encres comprises dans le cahier des charges et impacts sur le procédé d'impression par jet d'encre

Propriété de l'encre	Nécessités	Impact sur la jetabilité et sur les propriétés
Particules et charge inorganique		
Taille des particules et des agglomérats	<200 nm Particules unitaires les plus petites possibles (cf. chap. 1)	Diminue la probabilité de bouchage des buses (diminue T_m)
Physico-chimie de surface des NP Si	-	Modifie fortement la stabilité (éviter la création de SiO_2)
Quantité de particules	Entre 1 et 40 wt%	Augmente le risque de bouchage des buses, MAIS définit la conductivité et l'épaisseur
Dispersant		
Viscosité	8-20 cP à $T_{\text{éjection}}$ (optimal 10-12 cP)	Définit la forme et le volume de chaque goutte >30 cP : goutte difficile à contrôler <4 cP : gouttes satellites
Tension superficielle (SFT)	28-33 mN/m à $T_{\text{éjection}}$	Définit la vitesse de la queue et la rupture de la goutte ainsi que la formation de gouttes satellites
Densité	-	Une plus grande densité nécessite une forme d'onde plus longue
Température d'évaporation	Suffisamment haute pour ne pas être évaporée durant l'éjection	Peut provoquer le bouchage des buses et la répétabilité des éjections

Une approche 'linéaire' du procédé de fabrication a été choisie pour ce chapitre. Dans un premier temps, les encres (Table 2.2) sont évaluées et comparées grâce à un ensemble de méthodes de caractérisation (voir colonne de droite Figure 2.1). Ensuite la méthode de dépôt, le jet d'encre, est décrite en détail et des dépôts sont réalisés à partir de diverses encres sur différents substrats ayant subits des préparations de surface visant à modifier leur énergie de surface. Enfin, les propriétés chimiques, optiques et morphologiques des couches séchées sont présentées. En conclusion, nous exposons les interconnexions et interdépendances entre certains paramètres de l'encre et les impacts sur le bon cours de la fabrication de

couches minces imprimées. Finalement, nous énonçons quelques questions ouvertes. Elles permettront d'alimenter des discussions pour les résultats des chapitres 3 et 4.

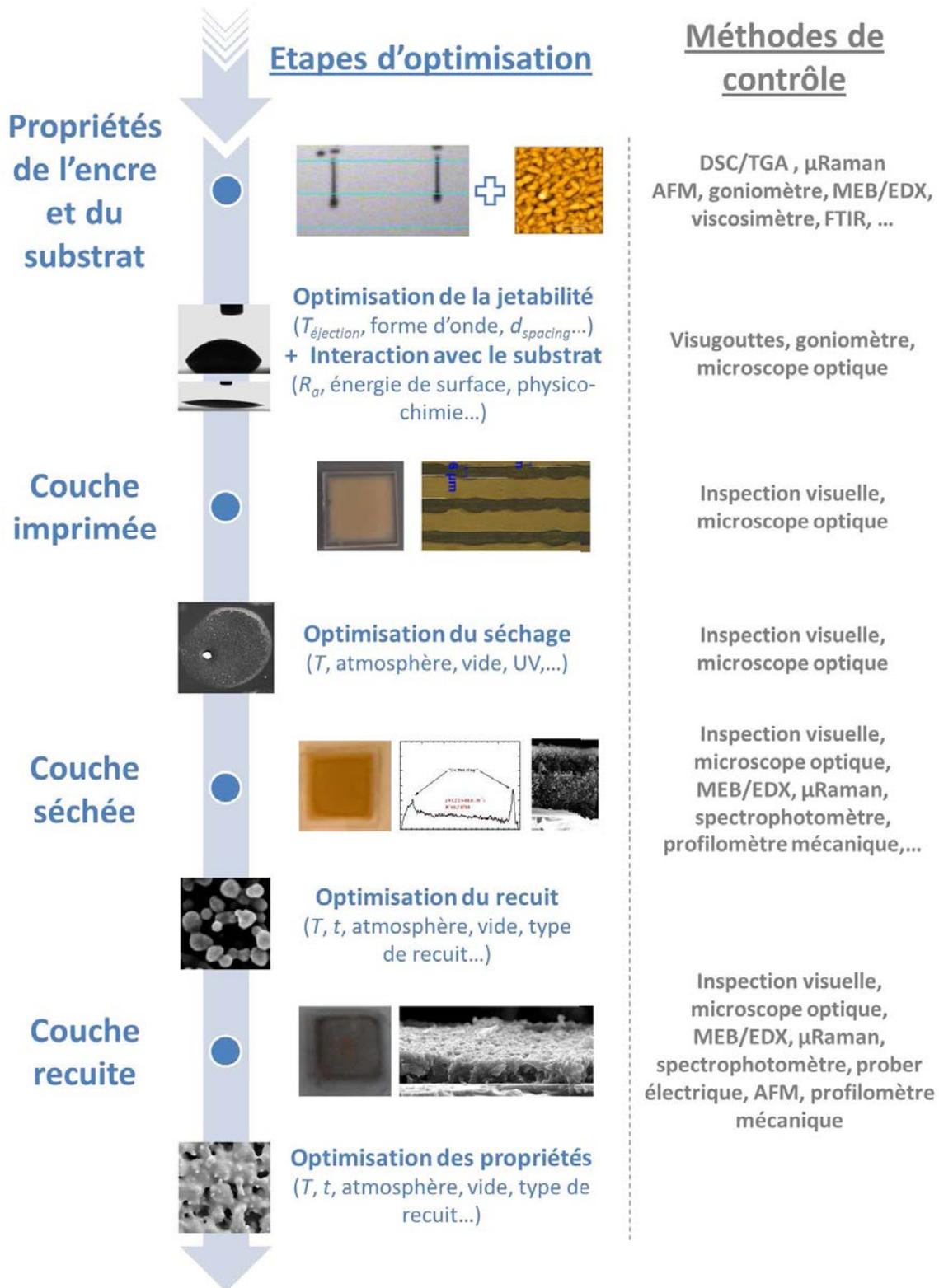


Figure 2.1 Représentation schématique du procédé d'impression par jet d'encre de couches minces de NP Si.

Table 2.2 Synthèse des informations utiles sur les encres évaluées

Encre	Partie solide			Partie liquide			Source	
	Méthode de synthèse	Taille et charge	Physico-chimie de surface	Dopage	Dispersant	Viscosité (cP)		SFT (mN/m)
ICGo	Mécano-synthèse	60-200 nm <5wt%	SiO ₂	Divers testés	Ethanol-Ethylène Glycol-Glycérine	Variante avec temps (agrégats)	-	Institut Charles Gerhardt (ICG)
ICGp	Electro-gravure	>20-80 nm <5wt%	SiO ₂	p~0,015 Ω.cm	Ethanol/-Octanol	~8	~31	-
ICGn		100 nm <5wt%		n~0,015 Ω.cm				
AE1	PECVD	20-200 nm 10wt%	SiO ₂	-	Ethanol	Spin coating	-	American Elements
CEA1	Pyrolyse Laser	35 nm ~1 wt%	SiO ₂	-	Ethanol	Spin coating	-	CEA Saclay
CEA2		20-30 nm ~1 wt%			Ethanol-Ethylène Glycol-Glycérine	~8	~30	
CEA3		5 nm ~1 wt%			Ethylène glycol + eau	~8	~30	
Me1	Voie chimique (précipitation colloïdale)	20-150 nm ~1 wt%	?	Non maîtrisé	Ethylène glycol + eau	~9	~50	Meliorum Tec. Inc.
Me2			SiO ₂	(Na - type n ?)	Ethylène glycol	~24	~39	
Me3			?		Ethylène glycol + eau	~13	~46	

2.1 Evaluation de dispersions et encres à base de nanoparticules de silicium pour le jet d'encre

La recherche académique sur des encres imprimables, jet de matière ou sérigraphie, de nanoparticules de silicium est actuellement en plein essor (Gupta 2011; Gupta et al. 2011; Härting et al. 2009; Nelles and Simon 2011). Ces auteurs ont déjà imprimé des encres à base de nanoparticules de silicium par jet de matière ou sérigraphie. Plusieurs approches différentes existent dans le but d'utiliser ces couches imprimées de silicium dans des dispositifs microélectroniques :

- L'utilisation de matériaux hybrides, matrice organique/NP Si (Niesar et al. 2009),
- Le greffage de polymères en surface des NP Si servant de liant électrique et mécanique entre elles (Gupta 2011; Nelles et al. 2009),
- L'application d'un post-traitement (thermique, laser...) permettant de restaurer les propriétés du matériau (Lechner et al. 2007).

L'approche présentée dans cette étude est d'appliquer une étape de recuit afin de façonner sur mesure la microstructure et les propriétés de la couche. Des rendements de dispositifs bien meilleurs qu'en absence de recuit ou avec des interfaces hybrides peuvent alors être obtenus.

Un point clef dans ce cas est d'éviter la présence d'oxyde en surface des nanoparticules. Ce point sera développé en détail dans le chapitre 3 mais il est important de le garder en mémoire pour l'évaluation des encres.

2.1.1 Comparaison des synthèses de nanoparticules de silicium

Dans les dernières décennies, le monde des nanotechnologies a connu une révolution grâce aux propriétés spécifiques (mécaniques, optiques et électroniques) des objets nanométriques ou nano-objets (nano-bâtons, nanofils, nanotubes et nanoparticules). Ces derniers ont été utilisés dans un grand nombre de dispositifs : cellules solaires photovoltaïques, TFT, dispositifs thermoélectriques, différents capteurs... Grâce à cette émergence, de nombreuses méthodes de fabrication ont été développées et sont disponibles à ce jour.

Elles peuvent être séparées en deux catégories : « top-down » et « bottom-up ». D'un côté, les approches « top-down » consistent en des procédés de synthèse où les nano-objets sont fabriqués à partir d'un matériau massif avec des dimensions macroscopiques. De l'autre côté, les approches « bottom-up » se réfèrent aux nano-objets fabriqués atome par atome depuis un précurseur pouvant être gazeux ou chimique.

Dans cette partie, les nanoparticules de Si issues de ces différentes méthodes de synthèses sont évaluées pour leur utilisation dans des encres.

Afin de comparer les nanoparticules comprises dans les dispersions, différentes méthodes de caractérisation ont été utilisées. Deux équipements ont permis l'analyse structurale des nanoparticules de Si : un microscope électronique à balayage (MEB) Zeiss Ultra 55 équipé d'un capteur d'analyse dispersive en énergie (EDX ou EDS) d'Oxford Instruments et un microscope Raman (μ Raman) LabRam 880 HR de Jobin-Yvon. Alors que le premier équipement permet d'observer la taille des particules et leur composition chimique, le μ Raman donne une idée de la cristallinité des NP Si grâce à l'utilisation du modèle de confinement des phonons (PCM) présenté dans la section 1.2.4.2 (déviations par rapport à $\omega_0=522\text{ cm}^{-1}$ du c-Si). Ponctuellement, des mesures de granulométrie laser avec un appareil Malvern Mastersizer 2000 ont été réalisées afin de caractériser les tailles des agglomérats (de 0,02 à 2000 μm grâce à l'utilisation de deux lasers 466 et 633 nm) en voie liquide avec circulation du fluide.

2.1.1.1 Méthodes de fabrication « Top-Down »

Les approches top-down peuvent être séparées en deux catégories : méthodes mécanique et électrochimique. Elles permettent la production de nanoparticules à partir d'objets plus grands (plaquette de silicium ou bloc massif).

i. Broyage mécanique

Les procédés mécaniques ont été largement étudiés pour la fabrication des nanoparticules et en particulier de silicium. Le broyage planétaire (ball-milling) est le procédé dominant (Reeves 2008). Un greffage chimique des surfaces peut être réalisé lors du broyage dans certains cas (Heintz et al. 2010; Heintz et al. 2007).

Les nanoparticules obtenues par broyage mécanique ont une forme non sphérique (Figure 2.2) et une contamination chimique de surface peut être provoquée par les billes. De plus, une amorphisation de leur surface est constatée (Gaffet and Harmelin 1990).

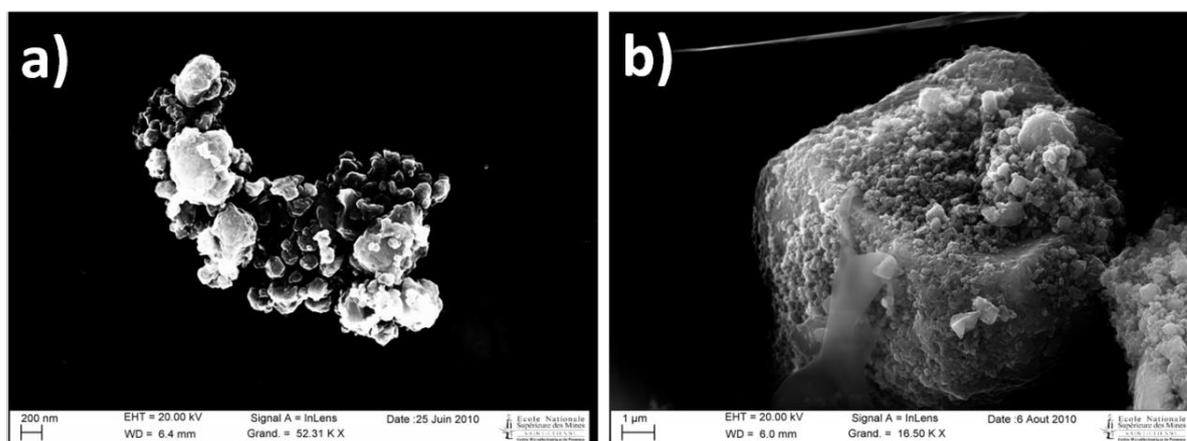


Figure 2.2 NP de Si des encres ICG_0 : a) dispersées directement dans l'éthanol avec broyage (présence d'un oxyde natif autour des nanoparticules) et b) dispersées dans l'éthanol après une gravure HF.

L'avantage principal du broyage mécanique est qu'il permet la fabrication d'une grande quantité de nanoparticules avec une taille homogène, tout cela avec de faibles pertes de matériau. De plus, le niveau de dopage des particules est modifiable à volonté en utilisant des plaquettes de silicium avec différentes concentrations d'impuretés. Les plus petites particules (~9 nm) sans agrégation sont obtenues en utilisant le broyage par « ball-milling » dans l'éthanol pur (Švrček et al. 2005).

Cependant, en plus de créer une contamination de surface, cette dernière s'oxyde suite à l'élévation de température provoquée par les chocs entre les différents éléments présents dans le tambour. Une étape de gravure à l'acide fluorhydrique (HF) peut être ajoutée après le broyage afin d'ôter cette couche d'oxyde en surface et la préparer pour une fonctionnalisation (section 2.1.2.2). Si cette dernière étape n'est pas réalisée immédiatement, une forte agrégation se développe via la création de liaisons Si-Si et il est très difficile de les désagréger (Figure 2.2 b)).

ii. Production par gravure électrochimique

Le silicium poreux (PS) est généralement produit par dissolution électrochimique d'un monocristal de silicium dans un électrolyte à base d'un mélange d'éthanol et d'HF. La morphologie peut être modifiée en changeant le temps, le courant,... (Tobail 2008). Pour former des NP Si, une étape de casse par bain à ultrasons (50/60 Hz jusqu'à 7 jours) est appliquée à la membrane de silicium poreux. Ce procédé de fabrication a été développé dans les années 90 après la découverte des propriétés de photoluminescence du PS (Canham 1990). Des petites particules (2-10 nm) et de plus gros agrégats (20-50 nm) peuvent être obtenus dans la solution surnageante après sédimentation des plus grosses particules (Bley et al. 1996).

L'avantage de cette technique de production est que les nanoparticules obtenues sont très homogènes en taille et saturées par des atomes d'hydrogène après gravure. Des particules dopées de type n ou p peuvent être fabriquées (Figure 2.3).

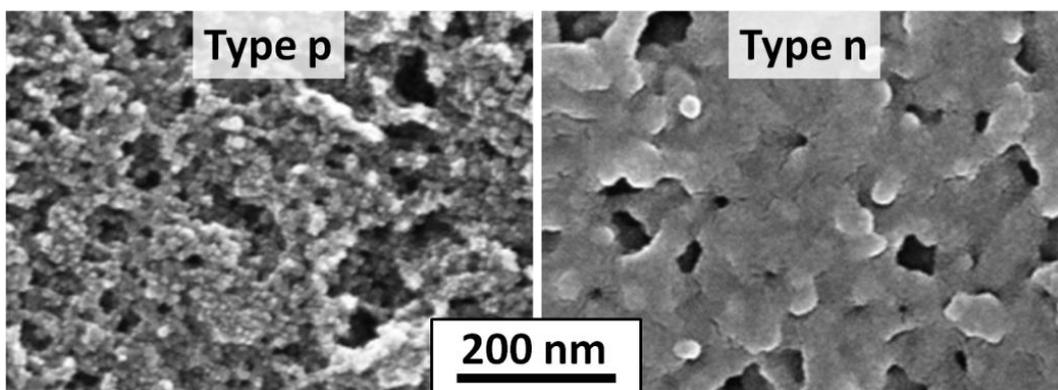


Figure 2.3 Images MEB des NP Si contenues dans les encres *ICGn* et *ICGp* après séchage à 200 °C.

Des mesures Raman (Figure 2.4) confirment la taille nanométrique des NP mesurées par granulométrie laser. La **distribution dans chaque cas semble être monomodale** (pic Lorentzien nc-Si) avec des NP proches de la limite du PCM ($\omega_0=519,6\pm 0,3 \text{ cm}^{-1}$) et un pic gaussien est attribué à des fautes d'empilement (Bandet et al. 1993; Kobliska and Solin 1973). La largeur à mi-hauteur Γ est proche de la valeur du c-Si massif démontrant que le matériau contient une faible quantité de défauts. De ce fait, les fautes d'empilement sont attribuées à la juxtaposition des particules entre elles.

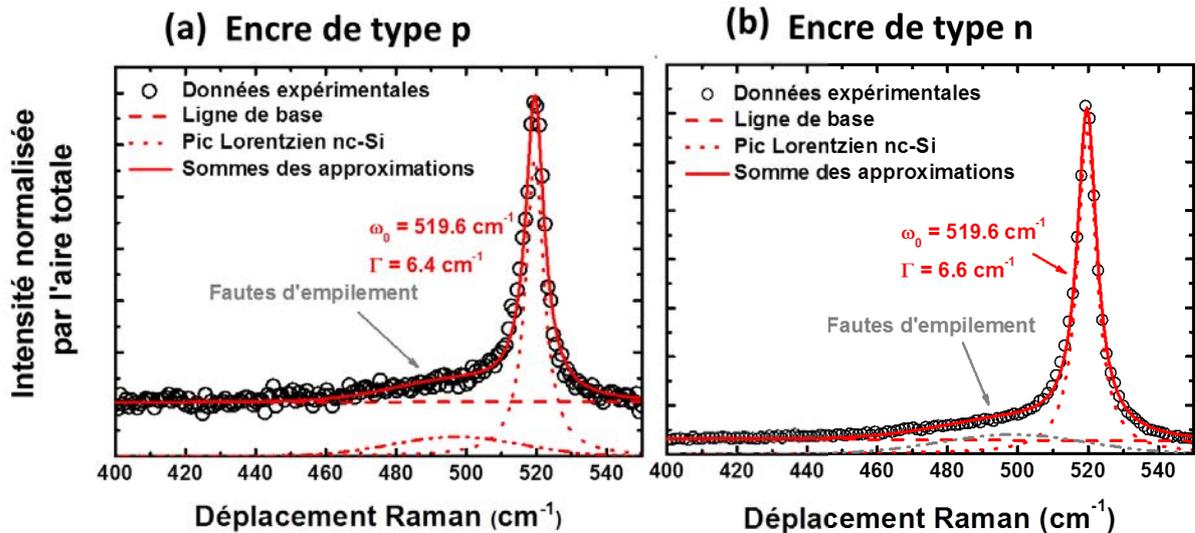


Figure 2.4 Spectres Raman d'une couche mince de NP Si imprimées et séchées à 200 °C des encres : a) ICGp et b) ICGn

Des particules faiblement, voire non dopées, ne peuvent pas être obtenues par cette méthode (Tobail 2008). Enfin, le désavantage principal est que ce procédé de fabrication est extrêmement consommateur en temps et en matériau. En effet, toute la porosité (60-80%) représente le matériau qui a été gravé et est donc perdu.

2.1.1.2 Méthodes de fabrication « Bottom-Up »

Les approches de synthèse « Bottom-Up » sont les plus courantes car elles permettent un contrôle précis de la taille des NP. De plus, la perte de matériau est plus faible ce qui est un véritable avantage connaissant le prix des plaquettes de silicium.

i. Production en phase gazeuse

Différentes techniques utilisent le silane (SiH_4) comme précurseur. Toutes fonctionnent avec le même type de procédé : un mélange de silane et d'autres gaz (inertes comme H_2 , He ou Ar et dopants B_3H_6 , PH_3) est introduit dans un réacteur. Ces gaz sont alors décomposés (thermiquement, par un laser, un plasma ou des microondes) en ions qui se percutent les uns

les autres, grossissent par coagulation et coalescent, formant ainsi des nanocristaux sphériques qui sont collectés à travers des filtres garantissant leur taille.

Dans ce travail, des nanoparticules provenant de deux types de méthodes de synthèse ont été étudiées : dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) et pyrolyse laser.

a. Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma - PECVD

L'énergie nécessaire à la dissociation du SiH_4 peut être apportée par une décharge radiofréquence ou un arc électrique à l'intérieur d'un réacteur menant ainsi à la création d'un plasma. Les NP Si obtenues sont formées d'un cristal unique (images de microscope électronique haute résolution (MET-HR) Figure 2.5 b) entouré d'une couche d'oxyde natif (Figure 2.5 c). Elle est généralement d'une épaisseur proche de 1 nm. Cependant, sa croissance est autolimitée par la contrainte mécanique (Coffin et al. 2006).

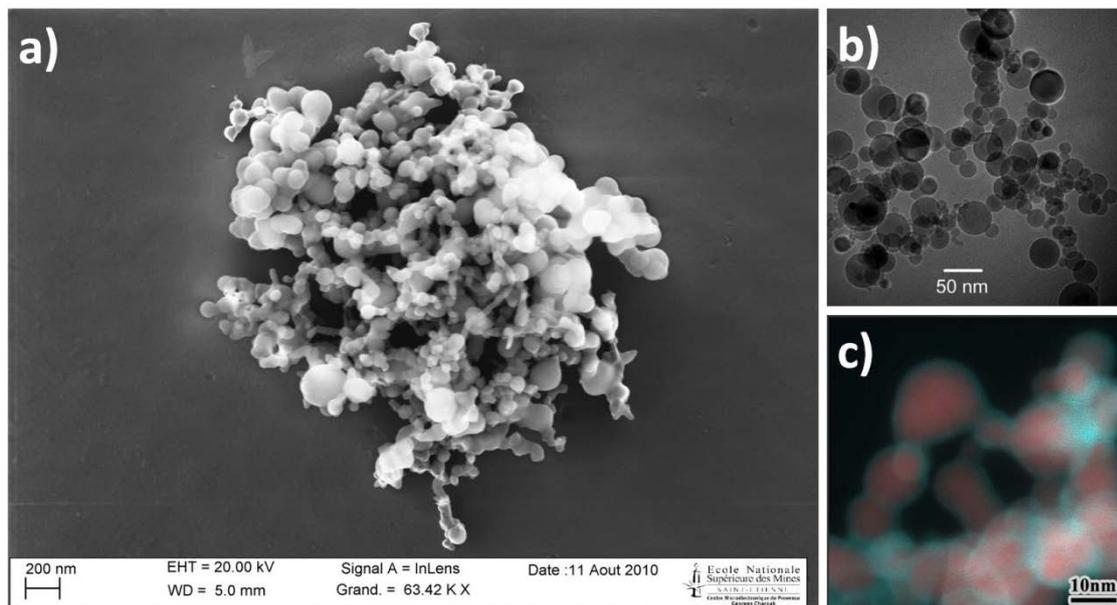


Figure 2.5 a) Images MEB d'agrégats de NP Si AEI, b) image en MET de NP Si issues d'un réacteur du même type et c) image en MET-HR filtrée en énergie de NP stockées à l'air ambiant (SiO_2 ou SiO_x en bleu, Si en rouge) (Petermann et al. 2011)

Des agglomérats de NP Si liées par de l'oxyde sont créés (Figure 2.5 a). Les mesures Raman présentées sur la Figure 2.6 confirment l'aspect nanométrique de ces particules (déplacement $\Delta\omega=1,8\pm0,3 \text{ cm}^{-1}$ par rapport à la référence de c-Si). Cela confirme que la très grande proportion des particules a une taille pour laquelle le modèle de confinement des phonons ne s'applique pas ($>60 \text{ nm}$). La Figure 2.6 montre un pic attribué à des fautes d'empilement à l'interface entre les nanoparticules ou à l'interface silicium/oxyde. Cela tend à confirmer que ces nanoparticules ne sont pas coalescées mais juste juxtaposées les unes par rapport aux autres et souvent reliées par un pont d'oxyde.

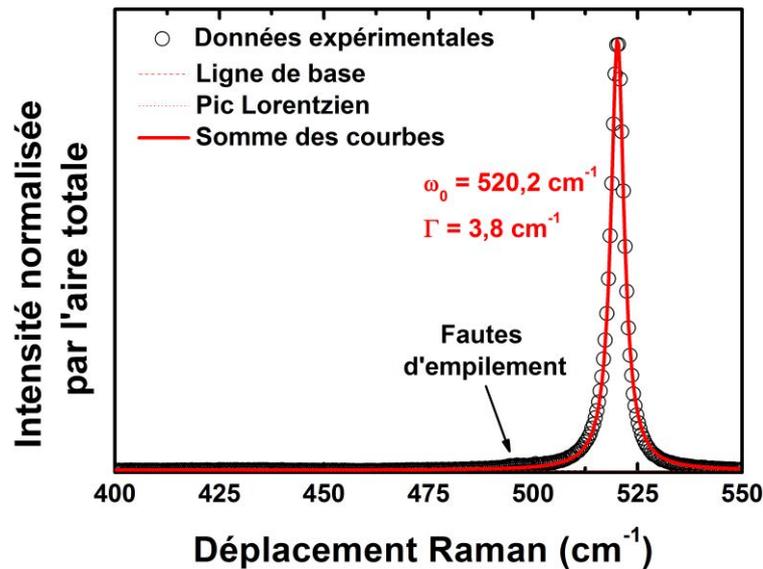


Figure 2.6 Spectre Raman d'une couche de l'encre AEI séchées à 200 °C sous N₂.

Des expériences de granulométrie laser ont été menées sur l'encre AEI après bain à ultrasons dans un dispersant commercial d'encre (Sun Chemical U5747). Trois concentrations en NP ont été testées : 0,1wt% , 1wt% et 10wt% (Drahi et al. 2011b). Ces résultats confirment que des agglomérats de nanoparticules ayant des tailles jusqu'à 50 µm de diamètre équivalent sont présents en suspension. Ces agglomérats sont trop gros pour permettre l'impression de ces particules par jet de matière (diamètre des buses : 21,5 µm et cahier des charges Table 2.1). L'énergie fournie par le piézoélectrique de la tête d'impression n'est pas suffisamment puissant pour les expulser. Une étude sur la cinétique (jusqu'à 4h30) de désagrégation de ces agglomérats par deux procédés a été menée : sonde à ultrasons (500 W – 20 kHz) et sonde à cavitation (400 W – 24 kHz). Aucune de ces deux méthodes n'a permis la désagrégation complète des gros agglomérats (>1 µm).

La pureté des poudres obtenues est un autre point dérangeant pour cette méthode de synthèse. Les plasmas obtenus par arc électrique de courant direct peuvent provoquer la contamination des NP de Si par érosion des électrodes (Petermann et al. 2011).

b. Pyrolyse laser

Une autre technique de fabrication de NP Si est de plus en plus utilisée, la pyrolyse laser CO₂ de silane (Ehbrecht et al. 1995). Elle permet de fabriquer des poudres avec des tailles inférieures à 10 nm avec un rendement pouvant aller jusqu'au g/h. Les particules ont une taille très homogène et ajustable en modifiant la puissance du laser et le flux du gaz diluant (He, N₂, Ar) (Figure 2.7) (Sublemontier et al. 2009).

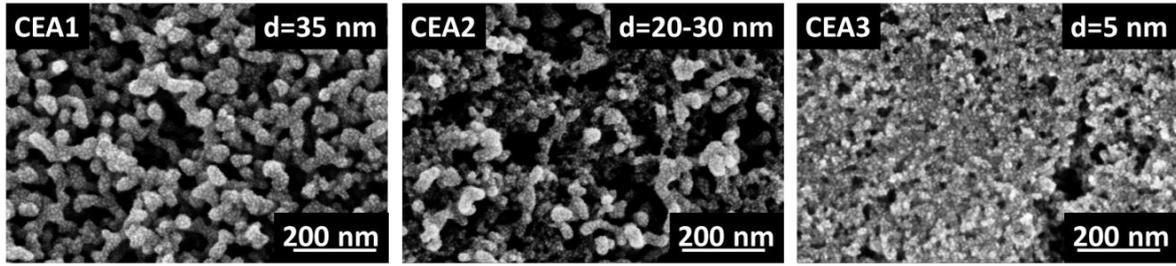


Figure 2.7 Images MEB des NP Si des encres CEA1, 2 et 3. Trois granulométries : 5, 20-30 et 35 nm.

Les mesures Raman (Figure 2.8) démontrent la présence d'une phase cristalline nanométrique, nc-Si, représentée par un pic défini par le PCM ($\omega_0 \sim 517,6 \pm 0,3 \text{ cm}^{-1}$ et $\Gamma \sim 10 \pm 0,3 \text{ cm}^{-1}$) et d'une phase amorphe a-Si définie par une gaussienne ($\omega_0 \sim 488,1 \pm 0,3 \text{ cm}^{-1}$ et $\Gamma \sim 30 \pm 0,3 \text{ cm}^{-1}$). Le déplacement important, $\Delta\omega = 4,4 \text{ cm}^{-1}$, du pic de nc-Si confirme l'aspect nanométrique (avec application du PCM). La deuxième composante du pic vers 488 cm^{-1} est attribuée à une phase amorphe entre les différents NC.

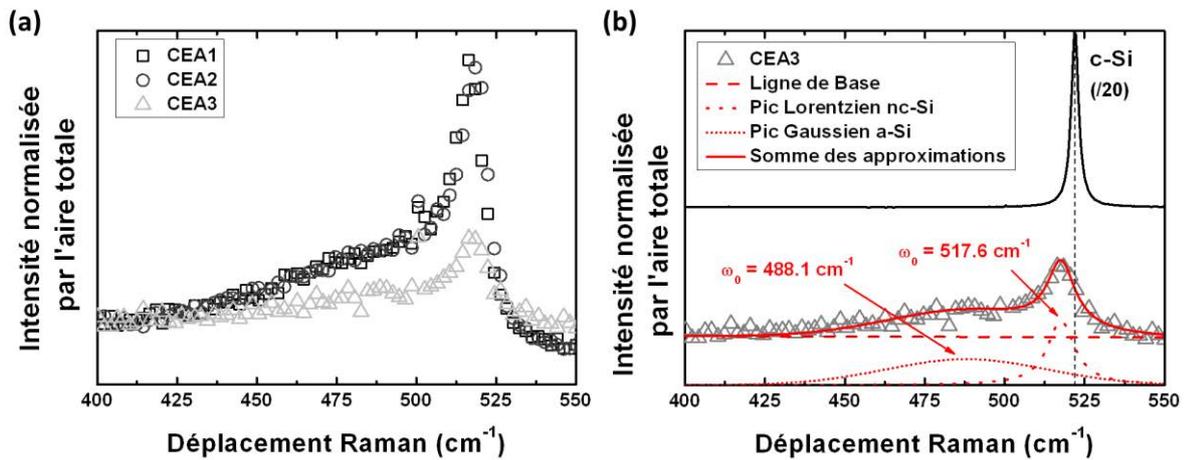


Figure 2.8 a) Mesures Raman des NP Si des encres CEA1, 2 et 3 et b) identification des phases nc-Si et a-Si pour les NP Si de l'encre CEA3.

Le ratio des aires des pics Gaussien/Lorentzien vaut environ 1,5 quelle que soit la taille finale de la nanoparticule. Cela tend à montrer que cette méthode de synthèse permet de fabriquer des nanoparticules avec une grande part de phase amorphe et des NP avec des domaines cristallins de même taille (bien inférieurs à la taille des NP). Dans les trois cas, des analyses MET-HR (CEA Saclay) confirment que **les NP sont composées de nanocristaux de même taille (~5-6 nm)**.

Cette technique possède plusieurs avantages :

- une très bonne homogénéité et un contrôle fin de la taille,
- une hydrogénation en surface des particules et donc une passivation de ces dernières,

- une possibilité théorique de dopage en introduisant un mélange de SiH_4 , d'un gaz diluant (He, Ar ou N_2) ainsi qu'un gaz dopant : PH_3 ou B_3H_6 .

Finalement elle permet de fabriquer des NP en partie amorphe et avec des cristallites de petites tailles (bien inférieures à la taille de la NP). Le principal inconvénient est que pour le moment le dopage n'est pas encore contrôlé et est toujours en phase de recherche.

ii. Synthèse en phase liquide

Durant ces dernières années, la synthèse en phase liquide a connu un effort de recherche intense (Arquier et al. 2008; Arquier et al. 2007; Baldwin et al. 2002; Kauzlarich 1994; Veinot 2006; Wilcoxon et al. 1999; Yang et al. 2008; Zhang et al. 2007; Zou et al. 2004). Elle permet la fabrication de nanoparticules et même la fonctionnalisation directement dans les solvants désirés pour obtenir les propriétés rhéologiques (étude de l'écoulement de la matière : viscosité, tension superficielle) souhaitées de la suspension. Elle représente donc un énorme avantage en terme d'étapes de fabrication et donc de coûts pour l'industrie de l'électronique imprimée.

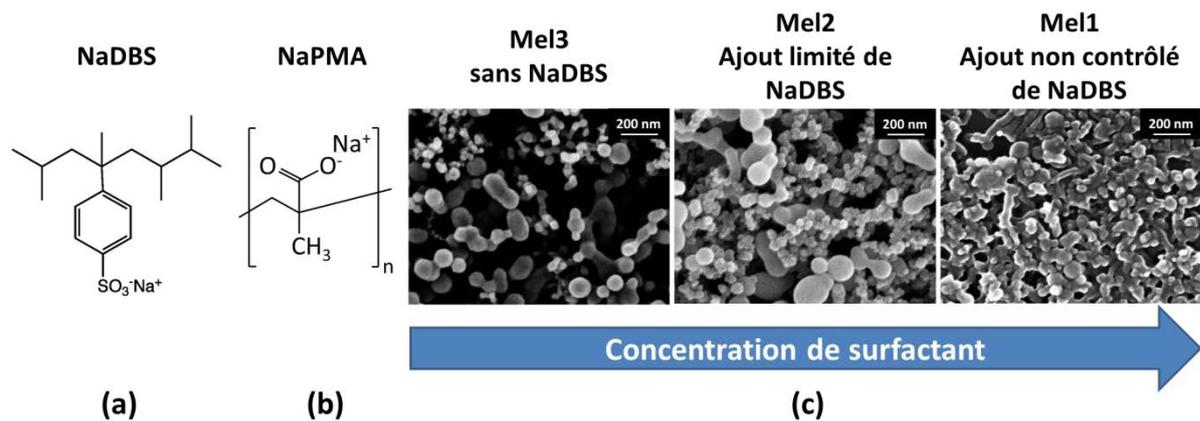


Figure 2.9 Schémas des molécules de : a) NaDBS et b) NaPMA ainsi que c) Microstructure observée au MEB des NP Si des trois suspensions *Mel1*, *Mel2* et *Mel3* en fonction de la concentration en NaDBS

Plusieurs suspensions commerciales (*Mel1*, *Mel2* et *Mel3*) ont été utilisées dans l'étude suivante. Elles ont été développées conjointement avec la société Meliorum (société Etats-Unienne fabricant des nanoparticules de divers matériaux et les mettant en suspension (Meliorum 2008)) spécifiquement afin de répondre au cahier des charges des équipements de jet d'encre utilisés au CMP (Table 2.1). Les nanoparticules de Si ont été obtenues par précipitation colloïdale (réduction de SiCl_4 avec un composé, souvent du NaBH_4) dans un milieu sans oxygène, **l'éthylène glycol**. Ce procédé est connu pour l'obtention de nanoparticules d'or (Ko et al. 2005; Polte et al. 2010) et d'argent (Masala and Seshadri 2004) principalement mais a également été appliqué au silicium (Liong et al. 2009). **Les NP Si sont**

enrobées ou non dans un surfactant (Figure 2.9 a), le NaDBS (dodécylbenzenesulfonate de sodium). Lors de l'ajout de NaDBS, du NaPMA (polyméthacrylate de sodium) (Figure 2.9 b) est utilisé comme stabilisateur. Il absorbe l'eau en grande quantité (plusieurs centaines de fois son poids).

Le fournisseur n'a pas souhaité communiquer la méthode de fabrication exacte.

Des images MEB (Figure 2.9 c) (réalisées après séchage de ces encres à 200 °C sous N₂) permettent de se rendre compte de l'importance du NaDBS dans la cohésion des nanoparticules. A cette température l'éthylène glycol est complètement éliminé mais le NaDBS reste figé entre les nanoparticules créant ainsi une forme de matrice.

Des analyses Raman montrent un déplacement $\Delta\omega$ faible (de 0,3 à 1,1±0,3 cm⁻¹) du pic par rapport à celui du silicium cristallin (Figure 2.10). Les observations MEB corroborent ce résultat. Il est évident que vu les tailles mises en jeu, le modèle de confinement des phonons ne s'applique que très peu et n'est pas un outil adapté pour caractériser la coalescence des nanoparticules. Nonobstant, d'autres caractéristiques des spectres Raman seront utiles pour ce point précis. Elles seront développées dans le chapitre 3.

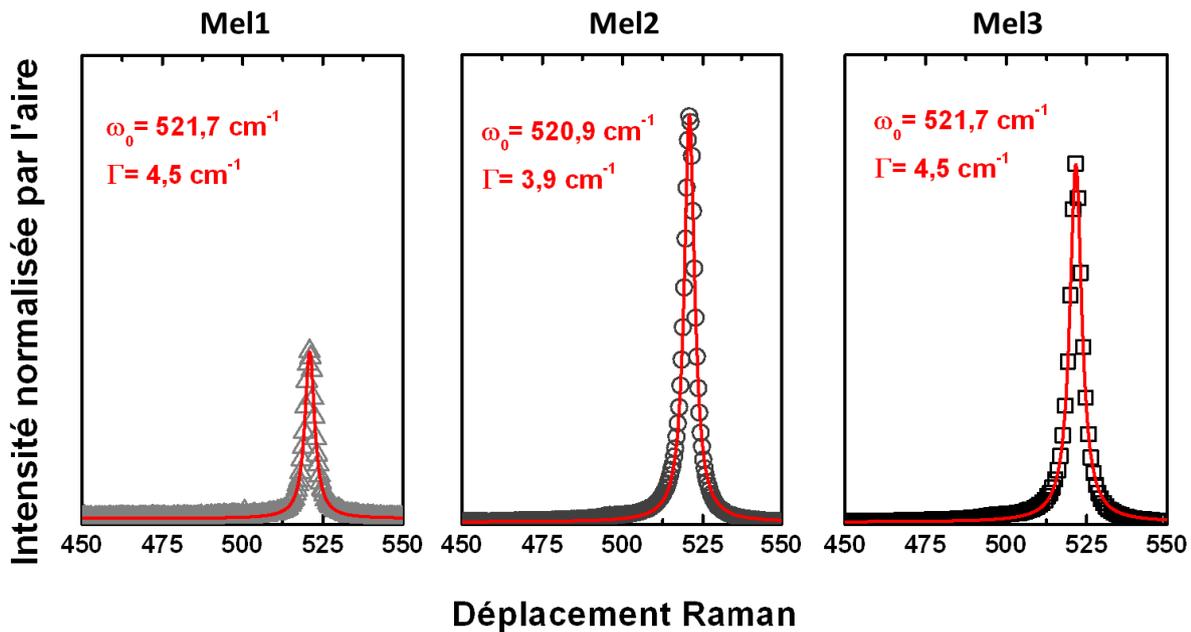


Figure 2.10 Pic Raman normalisé par l'aire totale des encres Mel1, Mel2 et Mel3 séchées à 200 °C.

L'avantage de ces méthodes est la versatilité qu'elles permettent pour le contrôle de la forme, de la taille et de la surface des nanoparticules.

Les inconvénients connus sont la poly-disparité des tailles des matériaux obtenus, le temps nécessaire pour que la réaction ait lieu, les restrictions dues à la manipulation des

différents produits chimiques pouvant être nocifs et enfin la purification nécessaire de toute la verrerie. Le problème principal est lié à la pureté insuffisante des nanoparticules obtenues. **Les contaminations : C, O, Na, Li et K sont bien connues**, difficiles à éradiquer et affectent fortement les rendements de dispositifs microélectroniques car ils impactent fortement le temps de vie des porteurs (Rosso-Vasic 2008). De plus, ces procédés sont peu stables et répétables. Il est fréquent qu'une même méthode de synthèse donne des résultats très différents à cause de très faibles changements de pression, température, concentration des réactifs...

2.1.2 Rhéologie des encres et physico-chimie de surface des nanoparticules

Après avoir évalué la partie inorganique des encres présentées dans la Table 2.2 leurs propriétés rhéologiques ont été contrôlées à partir du cahier des charges défini dans la Table 2.1. Elles assurent leur bonne jetabilité sur les équipements de jet de matière. Pour cela, nous avons réalisé des mesures de viscosité (viscosimètre Brookfield DV1+) et de tension superficielle (Goniomètre de mouillabilité Apollo Instrument OCA 200). Leurs résultats sont intégrés dans la Table 2.2. Les températures d'évaporation des solvants ont été mesurées par analyse thermique différentielle (DSC) qui couplée à des mesures d'analyse thermogravimétrique (TGA) permet de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon en température (expériences réalisées chez TA Instruments).

Afin de compléter cette étude de rhéologie et de caractérisation des encres, des mesures de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ont été réalisées avec un Spectromètre Bruker Vertex 70 – Système ATR (réflectance totale atténuée) mono-réflexion. Elles permettent d'obtenir des informations sur la nature des liaisons chimiques présentes dans l'encre et notamment de la physico-chimie de surface des NP Si.

Finalement, nous présenterons un procédé typique de fonctionnalisation de surface de NP Si, l'hydrosilylation. Il est actuellement en cours de développement au sein du CMP afin de permettre la fabrication d'encres avec des nanoparticules fonctionnalisées en fonction des applications souhaitées.

2.1.2.1 Description et caractérisation des encres

Plusieurs encres ont été testées et utilisées tout au long de cette étude (Table 2.2). Seules les encres *ICGn* et *ICGp* ainsi que les trois encres *Mel1*, *Mel2* et *Mel3* sont présentées dans cette partie. Les deux premières sont les seules dopées étant imprimables par jet d'encre et les trois dernières sont les seules à potentiellement posséder une surface non oxydée permettant ainsi un frittage à plus basse température.

i. Encres ICGn et ICGp

La viscosité et la tension superficielle de ces encres ont été mesurées à ~ 8 cP et ~ 31 mN/m à température ambiante (T_{amb}). Ces valeurs sont dans les spécifications définies dans la Table 2.1. Des mesures de granulométrie par diffusion de lumière ont été réalisées à l'ICG. Toutes ces informations sont résumées dans la Table 2.2.

Des mesures FTIR ont été réalisées sur ces deux suspensions (Figure 2.11). Aucune différence notable n'est à remarquer entre les deux suspensions. La majeure partie des pics est due à l'absorption du dispersant (Octanol/Ethanol). Cependant, des pics attribués à la **présence d'oxyde en surface des particules sont à noter** ($\nu(\text{Si-O-Si})$).

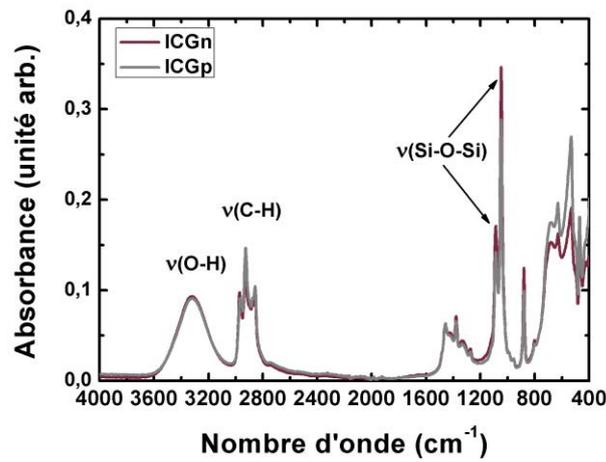


Figure 2.11 Spectres FTIR des encres ICGn et ICGp

Ces encres sont stables et leur jetabilité est très bonne : bonne formation de gouttes, pas de gouttes satellites. Un léger dépôt se forme après plusieurs jours sans remuer l'encre mais une agitation manuelle permet de les remettre en suspension. Aucune formation d'agglomérats n'est observée dans le temps. Les seuls inconvénients de ces suspensions consistent en l'absence de fonctionnalisation de surface menant à la création d'un oxyde en surface des NP Si (Figure 2.11) et dans leur concentration ($<5\%$).

ii. Encres Mel1, Mel2 et Mel3

Table 2.3 Quantité de sodium et provenance plausible

Encre	Concentration de Na (mg/L)	Ajout de surfactant (NaDBS)	Ajout de NaPMA pendant la synthèse
Mel1	3175	$\gg 0,1 \mu\text{M}$	Oui
Mel2	25,4	$0,1 \mu\text{M}$	Non
Mel3	144	-	Oui

Trois suspensions différentes ont été obtenues et sont répertoriées dans la Table 2.2. Le choix de l'éthylène glycol comme dispersant est lié à ses propriétés rhéologiques (viscosité : ~ 14 cP et tension superficielle : $47,70$ mN/m à T_{amb}) qui sont proches des critères pour le jet de matière décrits plus haut. De plus, des études tendent à montrer que l'éthylène glycol réagit avec la surface des NP de Si en les stabilisant stériquement (Ostraat et al. 2005).

Les deux suspensions : *Mel1* et *Mel2*, contiennent du NaDBS. La suspension *Mel3* est, d'après le fournisseur, réalisée par le même procédé mais **sans ajout de NaDBS** à aucun moment du procédé de fabrication. Cependant, du NaPMA aurait été ajouté comme lors des synthèses d'encre contenant du NaDBS. Cela expliquerait la présence de sodium en quantité non négligeable. Du sodium a été observé par analyse EDX dans toutes les encres séchées. Sa concentration, mesurée par absorption atomique, dans toutes les encres varie de quelques mg/L à quelques g/L. Ce point est particulièrement important et sera discuté plus tard.

Des mesures de viscosité ont été réalisées en température afin d'optimiser les paramètres de jetabilité pour ces encres (Figure 2.12). Les viscosités mesurées changent fortement en fonction de la formulation. L'intervalle de jetabilité est indiqué en blanc sur la figure. L'encre *Mel2* est celle dont les propriétés rhéologiques permettent la meilleure jetabilité.

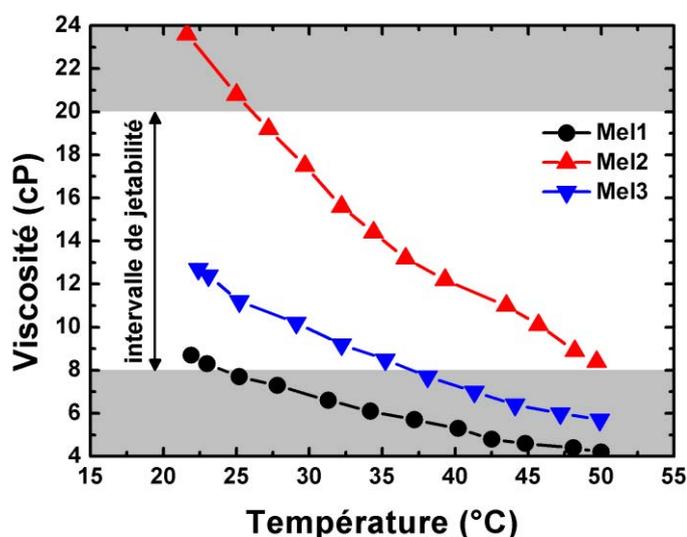


Figure 2.12 Viscosité des différentes encres Meliorum en fonction de la température

Des mesures de DSC/TGA (10 °C/min) de ces encres sont présentées dans la Figure 2.13. Pour les encres *Mel1* et *Mel3* deux pics endothermiques sont visibles autour de 90 et 170 °C. **Le premier pic est attribué à l'évaporation d'eau absorbée dans le NaPMA.** Le deuxième pic est lié à l'évaporation de l'éthylène glycol. Ces deux phénomènes arrivent à une température inférieure à celle donnée dans la littérature (100 °C et $197,3$ °C respectivement).

Cela est attribué aux faibles quantités d'encre (~22 mg d'encre) et au flux de gaz inerte (N₂ – N₅₀) nécessaires pour ces mesures. **Un troisième pic** peut être observé entre 210 et 220 °C. Ce dernier **est associé à l'évaporation d'espèces non identifiées adsorbées à la surface des NP Si** (potentiellement du poly éthylène glycol – $T_{eb}=250$ °C ou NaPMA – $T_{eb}>160$ °C) (Liong et al. 2009).

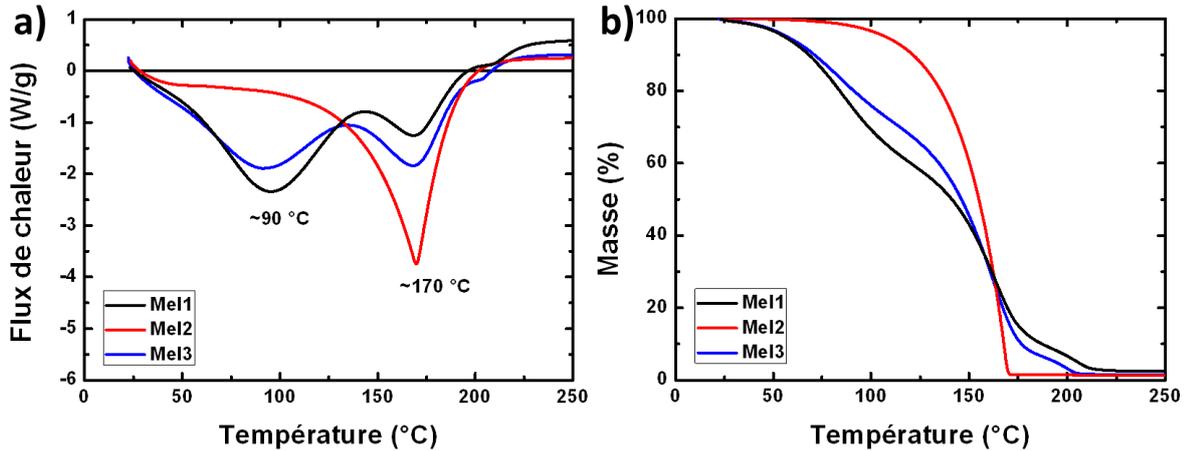


Figure 2.13 DSC/TGA à 10 °C/min des encres *Mel1*, *Mel2* et *Mel3*

Des mesures FTIR ont été réalisées sur ces trois suspensions de la même manière que pour les encres *ICGn* et *ICGp*. Les spectres des trois encres *Mel1*, *Mel2* et *Mel3* sont très ressemblants (Figure 2.14).

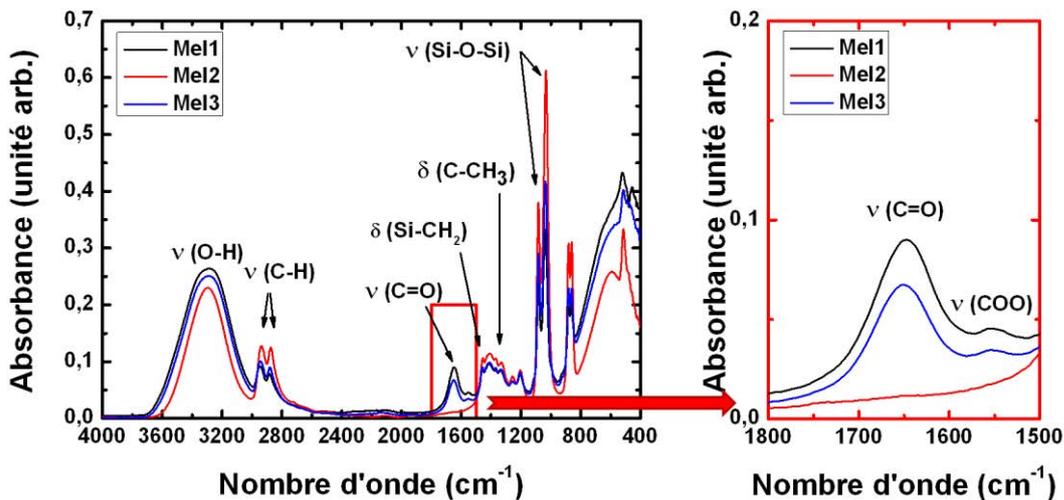


Figure 2.14 Spectres FTIR des encres *Mel1*, 2 et 3

Les différences se trouvent principalement dans la région 1500-1800 cm⁻¹ (encadré rouge). L'encre *Mel2* est la seule à ne pas montrer de pics attribués aux vibrations des liaisons C=O et COO, provenant du NaPMA. De plus, l'intensité des pics attribués à la

présence d'oxyde de silicium est un peu plus faible pour les encres *Meli* et *Mel3*. De par sa capacité à absorber fortement l'eau, **il est supposé que le NaPMA vient protéger les NP Si de l'oxydation**. Une étude est actuellement en cours avec la société Meliorum pour valider cette hypothèse. Il vise au développement d'une encre stable avec une physico-chimie de surface maîtrisée et empêchant l'oxydation.

D'un autre côté, une méthode de fonctionnalisation est aussi en cours de développement au CMP, l'hydrosilylation.

2.1.2.2 Fonctionnalisation de la surface des nanoparticules par hydrosilylation

La fonctionnalisation de surface, greffage chimique d'une molécule, est la meilleure méthode afin d'empêcher l'agglomération, la sédimentation et l'oxydation des nanoparticules. Plusieurs procédés ont déjà été étudiés (Veinot 2006). La Figure 2.15 présente les différentes voies possibles pour la fonctionnalisation de particules oxydées. La première étape (Figure 2.15 1) consiste en une gravure HF menant à une surface hydrogénée. Elle peut être suivie d'une étape d'oxydation par acide nitrique (HNO_3). En répétant la gravure HF et l'oxydation au HNO_3 , la taille des NP Si est réduite et peut être contrôlée (Li et al. 2004). La liaison Si-H est suffisamment faible pour être remplacée facilement par une autre liaison Si-C ou Si-OH.

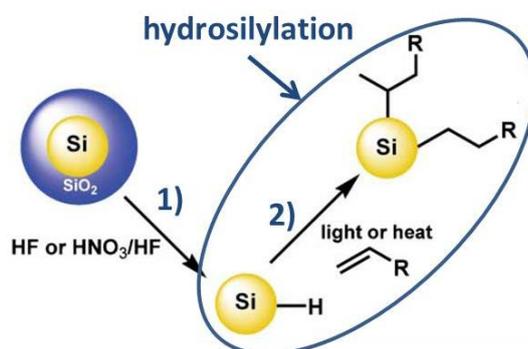


Figure 2.15 Méthodes possibles pour la fonctionnalisation de la surface des NP Si oxydées (Veinot 2006)

La réaction d'hydrosilylation (Figure 2.15 2) consiste en l'addition d'une fonction hydrogénosilane (Si-H) sur un composé organique insaturé, possédant donc au moins une liaison double ou triple (Linford and Chidsey 1993). Depuis, de nombreuses études ont étudié l'hydrosilylation sur des surfaces de silicium massif (Aureau 2008; Buriak 2002) ou plus récemment pour des nanoparticules de silicium (Cimpean 2008; Gupta et al. 2010; Nelles et al. 2007; Rosso-Vasic 2008) après gravure HF. Elles en ont fait la méthode de référence en ce qui concerne la fonctionnalisation de surface du silicium. Les alcènes (C_nH_{2n}) sont les molécules les plus souvent greffées par cette méthode (Heintz et al. 2007; Linford et al. 1995; Nelles et al. 2007; Tanaka et al. 2007) mais d'autres molécules comme les esters ont aussi été étudiées (Gupta et al. 2010). Certains choisissent d'éviter cette étape de

fonctionnalisation et de réaliser une gravure HF juste avant recuit profitant ainsi des quelques minutes de passivation offertes (Lechner 2009; Niesar et al. 2010).

La présence d'oxygène étant néfaste pour la coalescence et pour les propriétés des dispositifs électroniques visés, le procédé d'hydrosilylation à partir de nanoparticules hydrogénées a donc été défini comme celui ayant le plus grand potentiel.

Après avoir décrit les méthodes de fabrication usuelles de NP Si et des encres et avoir détaillé les propriétés de ces dernières, la suite porte sur la description du procédé d'impression par jet de matière et les opérations menant au dépôt de couches sèches continues et homogènes.

2.2 Dépôt des dispersions et encres à base de nanoparticules de Si

Les méthodes de dépôt en voie liquide permettent de réduire fortement le coût de fabrication des couches minces. Parmi ces techniques d'enduction, l'impression par jet d'encre possède des avantages indéniables pour l'industrie de la microélectronique : elle est sans contact, permet des dépôts sur de grandes surfaces sans augmentation de coût et avec une économie substantielle de matière, autorise le dépôt de motifs de quelques centaines de μm^2 à plusieurs m^2 et est très versatile. Par contre, les épaisseurs des couches imprimées varient de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres, empêchant de ce fait la fabrication de couches épaisses. Dans cette partie, les différentes méthodes utilisées pour le dépôt des suspensions de nanoparticules utilisées dans ce travail vont être décrites en détail.

2.2.1 Dépôt à la tournette (Spin Coating)

Le « spin coating » a été utilisé pour le dépôt de suspensions non stables et/ou lorsque les agglomérats étaient trop gros et incassables par les diverses méthodes disponibles au sein du laboratoire (bain, sonde à ultrasons, sonde à cavitation). Pour toutes les études menées sur couches minces à partir de l'encre *AEI*, des suspensions chargées à environ 10 wt% en NP Si ont été déposées par « spin coating » à des vitesses de 1000 rpm pendant 10 s. A certaines occasions, le dépôt a été réalisé deux fois afin de permettre la fabrication d'une couche épaisse ($\sim 10 \mu\text{m}$). Cependant, des agglomérats étant présents initialement, les dépôts ne sont pas complètement homogènes et les couches obtenues sont très poreuses.

2.2.2 Procédé d'impression par jet d'encre

Les procédés d'impressions ont été utilisés par les hommes depuis des âges avancés pour développer ses moyens de communication. Les premiers procédés d'impression industriels sont attribués à Gutenberg aux environs de 1440. Depuis ces temps, des développements

technologiques importants ont mis à disposition un grand nombre de techniques : sérigraphie, impression par gravure, flexographie, lithographie, impression laser, rotogravure, impression en relief, magnétographie, électrographie ou encore impression par tampon...

En électronique imprimée seule une faible quantité de ces techniques est utilisée. La plus couramment utilisée est la flexographie. Elle permet le transfert d'un motif par contact sur un substrat via des cylindres de transfert. Une autre technique fortement utilisée dans ce domaine est la sérigraphie. Elle est basée sur l'usage de pochoirs et d'une raclette. Les pochoirs ont des parties ouvertes formées d'un maillage plus ou moins fin qui permet de contrôler la quantité d'encre transférée par appui d'une raclette sur ce dernier. L'encre est ainsi transférée sur le substrat en respectant le dessin du pochoir. Dans l'industrie du solaire photovoltaïque, cette méthode est largement utilisée pour déposer les contacts métalliques avant et arrière. Le coût et le rendement de cette technique sont bons et il est aisé de contrôler l'épaisseur imprimée. Un point critique est le taux de casse des plaques de silicium qui deviennent de plus en plus fines et donc fragiles. Cette technique est donc remise en cause et l'impression par jet d'encre est maintenant développée pour la remplacer (Gizachew et al. 2011).

Bien que l'idée du jet d'encre ait été brevetée en 1867 par Lord Kelvin, les premiers équipements commerciaux sont apparus seulement en 1951 grâce à Siemens. De petites gouttes d'encre (quelques pL) sont éjectées par la tête d'impression sur un substrat. En contrôlant leur recouvrement, le motif digital peut être reproduit sur le substrat. Deux technologies sont principalement utilisées de nos jours : le jet continu (Continuous Inkjet - CIJ) et la goutte à la demande (Drop on Demand - DoD). La différence fondamentale entre les deux est le flux de gouttes. Alors qu'un flux continu de gouttes est généré pour le CIJ et que celles inutiles pour le motif sont déviées et recyclées, pour le DoD (Figure 2.16) seules les gouttes utiles pour le motif sont générées.

Le CIJ est difficile à mettre en place en électronique imprimée à cause de la stabilité des encres ainsi que des longues distances de vol nécessaires entre la tête d'impression et le substrat (Caglar 2010). C'est pourquoi le DoD est le système le plus courant.

2.2.2.1 Technologie d'impression Drop-on-Demand

Les systèmes DoD sont les plus communément utilisés dans les imprimantes commerciales et dans l'électronique imprimée à base de nanoparticules. Deux types de têtes DoD sont particulièrement utilisés : thermique et piézoélectrique. La différence entre les deux est la manière dont les gouttes sont créées.

Pour le DoD thermique, une impulsion de courant est créée quand une goutte doit être éjectée. L'élément chauffant provoque une vaporisation rapide de l'encre créant ainsi une bulle dans la cavité de l'encre. La pression augmente et une goutte est ainsi éjectée sur le

substrat. Les encres utilisées pour cette technique sont généralement à base d'eau car elles doivent être suffisamment volatiles afin de former une bulle.

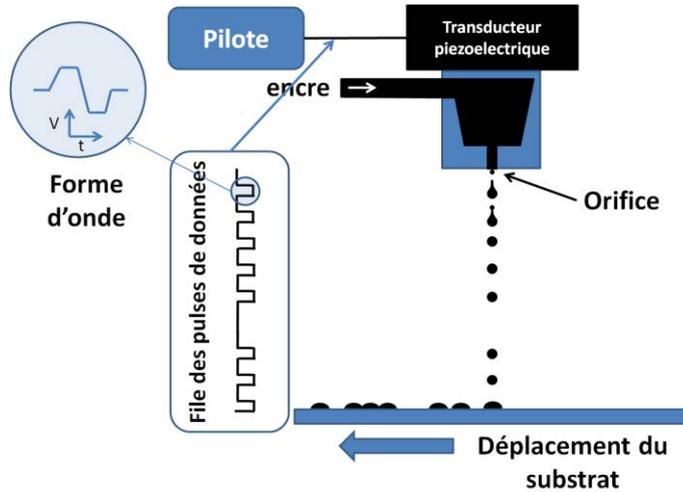


Figure 2.16 Schéma d'un système d'impression par jet d'encre DoD

Concernant le DoD piézoélectrique (Figure 2.16), un matériau piézoélectrique est installé derrière chaque buse à la place de l'élément chauffant. Lorsqu'une tension est appliquée sur ce matériau, il se déforme provoquant ainsi l'apparition d'une pression ou d'une dépression dans la cavité (Figure 2.17). A t_0 , la pression p_0 dans la cavité est un peu plus faible que la pression ambiante p_a . Cela a pour effet de former un ménisque concave à la base de la buse et réduit le possible séchage de l'encre. Une forme d'onde est appliquée afin d'éjecter une goutte. Elle est composée de deux parties : une compression du fluide pour créer la goutte et une dépression pour l'éjecter.

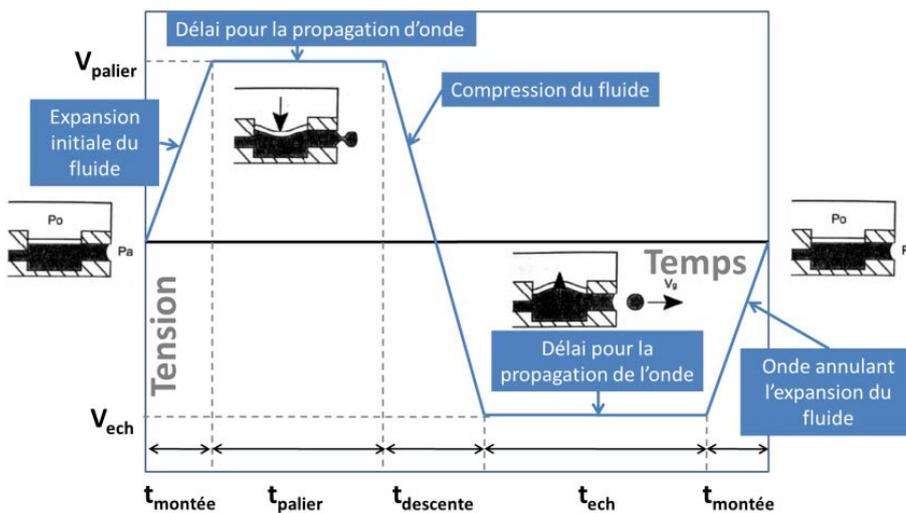


Figure 2.17 Principe de la technologie d'impression DoD piézoélectrique

Une imprimante de laboratoire Dimatix 2800 (DMP 2800) équipée de cartouches de 10 pL a été utilisée pour toutes les expériences décrites dans ce travail (voir Figure 2.18 a). Les cartouches (Figure 2.18 b) possèdent 16 buses d'un diamètre de 21,5 μm espacées de 254 μm .

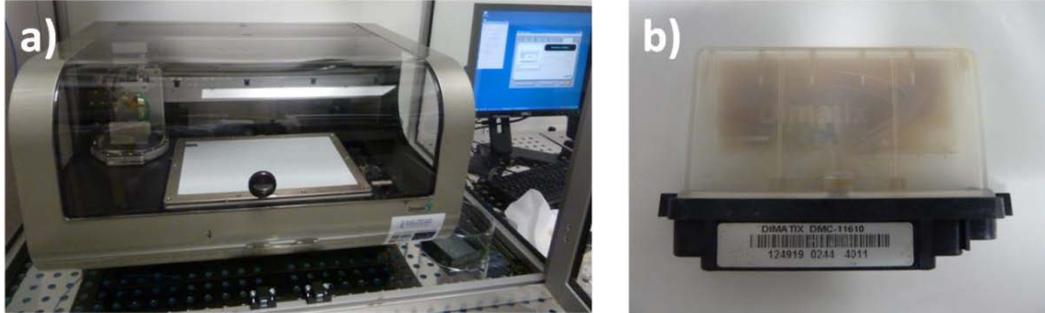


Figure 2.18 a) L'imprimante Dimatix 2800 au CMP et b) une cartouche remplie d'encre de silicium

2.2.2.2 Procédé d'impression

Le logiciel de l'imprimante DMP 2800 propose un éditeur de forme d'onde qui couplé au logiciel visualisation des gouttes (visugouttes) intégré permet une édition rapide et intuitive des formes d'onde. Deux formes d'onde doivent être définies : la première pour la formation des gouttes et leur éjection, la seconde lorsque la machine est en attente d'impression. Les formes d'onde d'éjection sont plus complexes que celles décrites dans la Figure 2.17. En position d'attente, la chambre contenant le fluide est en légère dépression afin de contenir le fluide dans cette dernière ; avec un ménisque concave empêchant le séchage de l'encre. Une tension décroissante est appliquée sur le transducteur piézoélectrique afin de remplir la chambre d'encre. Le ménisque est aussi attiré dans la chambre. La phase suivante est celle de compression (tension croissante) permettant d'éjecter le fluide, suivie par une phase de retour (tension décroissante) qui permet la création de la goutte en cisillant le fluide au niveau du ménisque. Finalement, la chambre retourne à sa position d'attente en légère dépression. La description des différents paramètres de cartouche de l'éditeur et les valeurs pour les encres *Mel1*, *Mel2*, *Mel3*, *ICGn* et *ICGp* sont données dans l'Annexe C.

Les paramètres de cartouche (Annexe C – table 1) sont optimisés pour une cartouche neuve et une encre stable. Malheureusement la sédimentation, plus ou moins rapide, provoque des changements des propriétés rhéologiques de la suspension. Il est parfois nécessaire d'optimiser les tensions d'éjection, la température de la tête, le vide du ménisque et même parfois la forme d'onde. De manière générale lorsque la cartouche est vieille, il devient nécessaire d'augmenter la tension d'éjection et la température de manière conséquente.

Pour conclure, la viscosité et la tension superficielle apparaissent comme deux paramètres nécessaires à la bonne jetabilité des encres. La forme d'onde ainsi que certains paramètres

d'impression comme la température de la cartouche peuvent permettre d'adapter dans une certaine mesure les propriétés de l'encre afin d'optimiser la jetabilité. D'un autre côté la concentration en NP des encres joue un rôle essentiel sur les propriétés. C'est pourquoi des particules de petite taille et ne s'agglomérant pas sont absolument nécessaires. Enfin la concentration en NP et donc le ratio volume de particules/volume de dispersant va influencer fortement les interactions entre les gouttes imprimées et le substrat.

2.2.3 Etude de l'interaction encre/substrat

Une fois l'encre éjectée de la cartouche, le couple énergie de surface du substrat/tension superficielle du liquide devient le paramètre essentiel afin de garantir un bon remplissage du motif d'impression ou la résolution la plus fine possible.

Une goutte d'encre sur un substrat est un système en équilibre métastable entre un solide, un liquide et un gaz. Comme tout système, il tend à réduire son énergie libre afin d'être le plus stable possible. La relation de Young-Dupré (De Gennes 1985) décrit cet équilibre

$$\gamma_{sv} = \gamma_{lv} \cos\theta + \gamma_{sl} \quad \text{Equation 2.1}$$

où γ_{sv} , γ_{lv} et γ_{sl} sont les tensions de surface (en mN/m) entre les trois phases et θ l'angle de contact apparent. γ_{lv} est un paramètre intrinsèque à l'encre.

La modification de la mouillabilité (liée à la valeur de l'angle de contact θ) des gouttes imprimées sur un substrat peut donc seulement être obtenue en modifiant la valeur de γ_{sl} en réalisant, par exemple, diverses préparations chimiques de surface. Il apparaît donc directement de l'Equation 2.1 qu'un **liquide de tension superficielle plus faible mouille plus (θ plus faible) sur un substrat ayant une plus forte énergie de surface.**

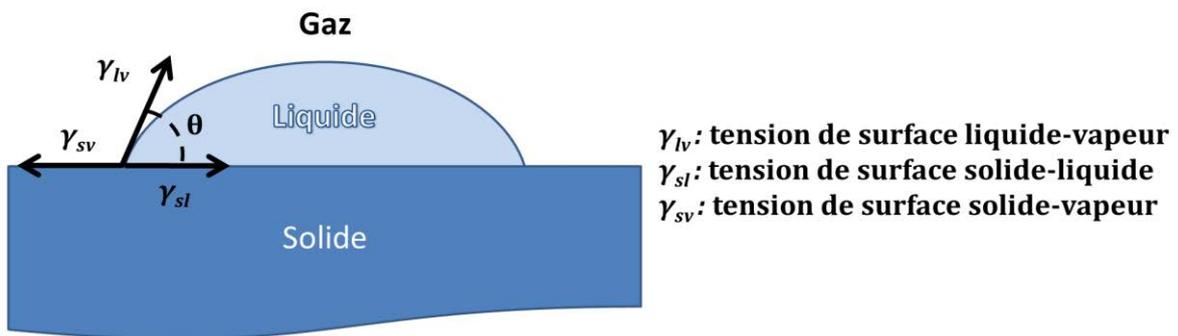


Figure 2.19 Angle de contact d'un système solide/liquide/gaz

Quatre substrats différents ont été étudiés. Trois permettent la réalisation de dispositifs actifs décrits dans le chapitre 4 : des couches minces de métaux (aluminium et molybdène) et d'oxyde transparent conducteur (ZnO:Al). Le dernier, le quartz est nécessaire pour l'étude

de la coalescence des nanoparticules de silicium ainsi que des propriétés électriques et optiques des couches imprimées car il est un très bon isolant électrique et est transparent dans une large gamme de longueurs d'onde.

Dans un premier temps, une étude de l'énergie de surface des substrats avec différentes préparations de surface est donc essentielle. Un goniomètre de mouillabilité a été utilisé pour mesurer des tensions superficielles et des angles de contact. Pour cela, trois liquides de tension superficielle connue et suffisamment distincte sont utilisés : souvent l'eau, l'éthylène glycol à 40% et le diiodométhane. Pour les mesures sur ZnO:Al l'eau modifiant la physico-chimie de surface des couches, l'eau et l'éthylène glycol à 40% ont été remplacés par le glycérol et l'éthanol.

L'énergie de surface d'un substrat est calculée par application d'un modèle, ici, le modèle général Owens-Wendt-Rabel-Kälble (OWRK) (Dataphysics Instruments GMBH) a été choisi. **Elle est modulable par traitement chimique, plasma ou encore modification de la rugosité du matériau** ; les conséquences de différents traitements chimiques sont présentées dans la suite.

Une fois l'énergie de surface des différents substrats maîtrisée, une étude des procédés de séchage et d'impression multi-passes s'avère nécessaire à cause de la faible concentration en matière inorganique des encres utilisées (<5 wt%).

2.2.3.1 Contrôle de l'énergie de surface du substrat

La mouillabilité doit être contrôlée pour chaque encre et chaque application. Par exemple, lorsqu'un motif est composé de lignes fines ou de très petites surfaces (quelques pixels), une mouillabilité faible est souhaitée car elle permet une meilleure résolution. A l'opposé, une mouillabilité importante sera recherchée si une grande surface doit être remplie sur une faible épaisseur. L'énergie de surface et donc la mouillabilité peuvent être modifiées dans de larges gammes grâce à des traitements chimiques de préparation de surface : isopropanol, éthanol, acétone, solution piranha, acide sulfochromique... Les traitements plasma eux aussi sont couramment utilisés afin de nettoyer un substrat tout en modifiant sa physico-chimie de surface. L'adhésion peut, elle aussi, être améliorée par des traitements chimiques : HMDS, solution piranha,... Enfin des traitements électromagnétiques (UV) peuvent être déterminants pour des substrats en plastique par exemple.

i. Substrats en quartz

Des substrats en quartz polis sur les deux faces (ACM référence JGS1) ont été utilisés pour toutes les études de coalescence (chapitre 3) afin de mesurer les propriétés électriques et optiques des couches imprimées et recuites sans perturbation du substrat. La topologie des couches a été inspectée au microscope à force atomique (AFM) (Figure 2.20).

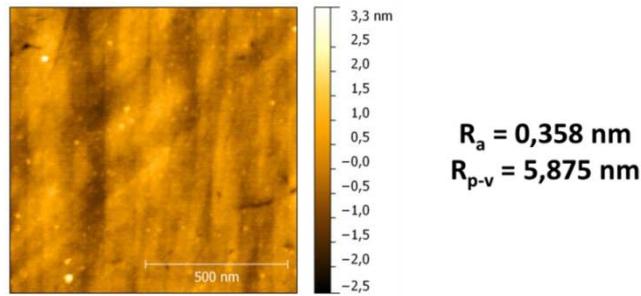


Figure 2.20 Spectres AFM de la topologie d'un substrat de quartz pour différentes tailles de surface

Les rugosités en jeu sont inférieures au nanomètre (R_a : rugosité moyenne arithmétique, R_{p-v} : hauteur maximale du profil). Quelques irrégularités de topologie peuvent être provoquées par des poussières de quartz (fabriquées lors de la découpe des lamelles fournies) ou des poussières présentes en salle blanche (classe 10000). Il est important de noter que sur l'échelle indiquée pour les scans AFM les points extrêmes (les 10% les plus hauts et plus bas) ont été retirés. Seules les plus petites poussières ou anomalies du polissage ont été conservées. Cependant les plus grosses poussières peuvent être très problématiques dans le cas du jet d'encre car elles provoquent des irrégularités de dépôt.

Des mesures d'énergie de surface pour différentes préparations de surface sont exposées dans la Table 2.4. Cette étude s'avère essentielle afin de permettre la réalisation de couches continues et homogènes.

Table 2.4 Energies de surface calculées par le modèle OWRK pour différents traitements de surface du quartz

Nettoyage	Energie de surface totale (mN/m)	Angle de contact (°) avec encre <i>Mel1</i>
Sous pression d'azote	44	46
Acétone	47	45
Isopropanol	49	43
Piranha	64	10
HMDS	41	58
Acide sulfochromique (5 min à T_{amb})	57	11

La caractérisation des énergies de surface permet de choisir le traitement le mieux adapté en fonction de l'encre utilisée. Les encres *Mel1*, *Mel2* et *Mel3* ($\gamma_{lv}=39-47$ mN/m) montrent une mouillabilité modérée après un nettoyage aux solvants usuels (acétone, isopropanol, éthanol...). La facilité d'application de ces nettoyages est un avantage certain. **L'acétone a**

été choisi pour une meilleure attaque des matériaux organiques présents sur les surfaces par rapport aux autres solvants usuels. La plus faible énergie de surface est obtenue après dépôt par spin coating (1000 rpm – 30 s) d'hexamethyldisilazane (HMDS) et recuit à 90 °C pendant 15 min. Le HMDS est donc préféré lorsqu'une faible mouillabilité (grand angle de contact) est nécessaire, par exemple pour obtenir de hautes résolutions d'impression. Enfin, une attaque piranha s'avère donner la plus grande énergie de surface et sera donc nécessaire pour obtenir les couches les plus fines.

ii. Electrodes en couches minces sur quartz

Dans les cellules solaires en couches minces à base de silicium, deux électrodes, de part et d'autre de la couche absorbante, sont nécessaires afin de collecter les porteurs de charge et de les évacuer. En effet, les mobilités des porteurs de charge étant faibles dans ces matériaux (quelques cm^2/Vs), il est nécessaire d'imposer un champ électrique sur toute la surface de la couche mince afin de séparer les photoporteurs. Dans l'objectif de diminuer la quantité de matériau et donc le coût final du dispositif, les électrodes face arrière sont réfléchissantes ce qui permet d'augmenter le parcours lumineux dans la couche absorbante. Des métaux sont généralement utilisés pour leur haute conductivité et réflectivité. Des couches minces de molybdène et d'aluminium ont été utilisées dans cette étude. Le choix de ces matériaux sera discuté dans le chapitre 4.

L'utilisation de contacts métalliques sous forme de doigts n'étant plus possible (champ électrique à créer sur toute la surface), les oxydes transparents conducteurs (TCO) comme l'ITO (Oxyde d'Indium dopé à l'Étain) ou le ZnO:Al (oxyde de zinc dopé à l'aluminium) ont connu un fort essor. Tandis que le premier est actuellement le standard dans le monde de l'optoélectronique, le second est le plus prometteur car il n'est pas composé d'éléments rares comme l'indium.

Le ZnO:Al a été utilisé comme électrode face avant de cellule solaire dans cette étude. La Table 2.5 regroupe les principales caractéristiques des électrodes ainsi que les méthodes de dépôt utilisées.

Table 2.5 Informations sur les couches minces utilisées comme électrode dans cette étude

Matériau de la couche	Épaisseur	Résistivité ρ	Méthode de dépôt
Al (couche d'accroche de Ti de 5 nm)	300 nm	$2,7 \cdot 10^{-6}$ Ohm.cm	Evaporation par faisceau d'électrons
Mo	100 nm	$1,6 \cdot 10^{-5}$ Ohm.cm	Pulvérisation magnétron DC à 2 mTorr (Jubault et al. 2011)
	500 nm	$2,0 \cdot 10^{-5}$ Ohm.cm	
ZnO:Al	370 ± 20	$56 \cdot 10^{-3}$ Ohm.cm	Pulvérisation cathodique

Ces différentes couches minces ont été déposées sur quartz, puis ont pu être observées au MEB et par AFM (Figure 2.21) afin de déterminer leur rugosité et leur énergie de surface après différentes préparations de surface (Table 2.6).

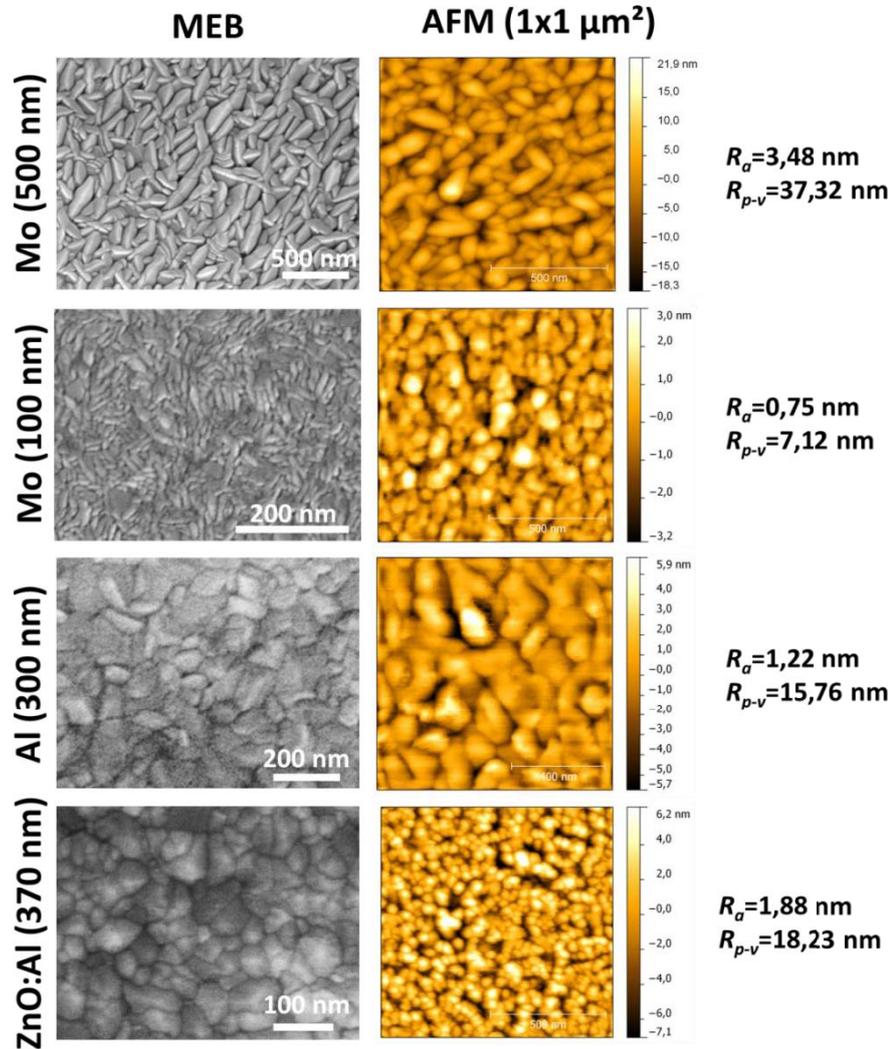


Figure 2.21 Images MEB et cartographies AFM des différentes électrodes utilisées comme substrats

Des microstructures très différentes peuvent être observées. La structure du Mo déposé selon ce procédé est dite en « grain de riz ». La taille des grains varie de 50 à 500 nm de long en fonction de l'épaisseur de la couche. Les grains ont des facettes très abruptes provoquant des valeurs de R_{p-v} élevées pour l'électrode épaisse. Elles sont bien plus faibles pour le Mo (100 nm) étant donné la faible taille des grains et donc leur hauteur. Concernant les électrodes d'Al et ZnO:Al les grains ont des formes bien plus aléatoires autour de 100 nm de long. Ces structures plus aléatoires font que les valeurs R_{p-v} sont plus faibles car les facettes des grains sont plus lisses. Ces paramètres de rugosité sont importants et liés à l'énergie de

surface via les lois de Cassie-Baxter (Cassie and Baxter 1944), de Wenzel (Wenzel 1936) et d'une zone de transition entre ces deux modèles (De Gennes et al. 2004). Dans notre cas, étant donné les faibles valeurs de rugosité, il est plus probable que la mouillabilité des encres sur les substrats soit modélisée de la meilleure façon par la théorie de Wenzel. Cependant, dans notre cas, le modèle de Young-Dupré (Equation 2.1) semble suffire à l'analyse des énergies de surface.

Trois préparations de surface de ces électrodes ont été choisies :

- Un solvant usuel, l'acétone, qui a l'avantage d'être plus agressif que l'éthanol ou l'isopropanol contre les contaminations organiques (procédé : bain à ultrason dans l'acétone 5 min et séchage sous air comprimé),
- Un promoteur d'adhérence, l'hexamethyldisilazane (HMDS), souvent utilisé en électronique imprimée et qui est connu pour améliorer les résolutions d'impression (procédé : « spin coating » 1000 rpm - 30 s et séchage 15 min à 90 °C en étuve),
- Un traitement de surface très agressif contre les composés organiques, l'acide sulfochromique, utilisé pour le nettoyage extrême des verreries et des surfaces (procédé : 5 min à T_{amb} dans un bain d'acide, rinçage à l'eau dé-ionisée et séchage sous air comprimé). Ce mélange particulièrement agressif, très toxique en raison de la présence de chrome hexavalent (Cr VI), n'a été utilisé que comme référence.

Table 2.6 Energies de surface calculées par le modèle OWRK pour différents substrats préparés de diverses manières. Les traitements de surface utilisés pour chaque couche mince sont surlignés en gris.

Substrat	Nettoyage	Energie de surface totale (mN/m)	Angle de contact encre θ_{li} (°)
Mo (500 nm)	Acétone	46	47
	HMDS	52	56
	Acide sulfochromique	60	37
Mo (100 nm)	Acétone	48	48
	HMDS	43	38
	Acide sulfochromique	52	21
Al (300 nm)	Acétone	42	65
	HMDS	38	55
	Acide sulfochromique	58	53
ZnO:Al (370 nm)	Acétone	36	53
	HMDS	27	57
	Acide sulfochromique	-	-

La qualité d'impression est jugée dans ce travail par la bonne homogénéité et continuité des couches (environ 1 cm²) après séchage. Dans un premier temps, la formation d'une couche continue après impression et avant séchage est évaluée ici.

La faible tension superficielle (~30 mN/m) des encres ICGn et ICGp leur permet de bien mouiller les différents substrats quelle que soit la préparation de surface. Le nettoyage à l'acétone a donc été préféré pour sa facilité de mise en place. Cependant l'acide sulfochromique et le HMDS peuvent être utilisés pour obtenir des couches plus fines et plus épaisses respectivement.

A l'opposé, **la tension superficielle élevée des encres Meli, 2 et 3 rend leur mouillabilité sur ces substrats plus difficile à contrôler.** Cela est particulièrement vrai pour les couches minces très peu rugueuses : Mo (100 nm), Al et ZnO:Al et d'autant plus sensible pour les nettoyages menant à des tensions de surface faibles. La tension superficielle des couches les plus fines de Mo (100 nm) après nettoyage à l'acétone permet une mouillabilité suffisamment bonne (tension superficielle>énergie de surface). Pour les couches minces d'aluminium un traitement sulfochromique agressif s'avère obligatoire pour obtenir une bonne mouillabilité. Pour ce qui concerne les couches de ZnO:Al, l'acide sulfochromique dissout complètement, en raison de sa forte acidité, cette couche et ne peut donc être employé. De plus, tous les traitements chimiques comportant de l'eau doivent être évités sous peine d'altérer fortement la conductivité de l'électrode. Un traitement à l'acétone paraît donc être le plus simple à mettre en place pour une bonne mouillabilité. Le HMDS est donc un traitement à privilégier pour obtenir de hautes résolutions d'impression et des couches épaisses.

2.2.3.2 Procédé de séchage des couches imprimées

Le séchage est un paramètre crucial pour l'obtention de couches homogènes. Ce procédé peut compter pour une part non négligeable du temps total de fabrication d'un dispositif. Dans l'électronique imprimée, une constante vise à réduire le temps imparti au séchage ou même à l'éviter complètement afin d'accélérer les procédés de fabrication et donc de diminuer les coûts.

Cependant, il est important de noter que les encres utilisées pour le jet de matière contiennent une part très importante de solvants (≥ 60 wt%). De ce fait, l'homogénéité du dépôt dépend donc en grande partie des fluides compris dans l'encre. Un effet très connu dans l'impression par jet de matière est l'effet « coffee ring » (Deegan et al. 1997). Il se produit lorsque l'angle de contact entre le substrat et le liquide est inférieur à $\pi/2$ (liquide mouillant) et que ce dernier a une vitesse d'évaporation rapide. Le périmètre extérieur (ligne de contact) de la goutte reste fixe en raison d'irrégularités de surface. Le liquide s'évapore et un flux de matériau se crée au sein même de la goutte des zones de fort volume vers cette zone de faible volume. Cette évaporation provoque un phénomène de convection interne à la

goutte ainsi qu'une accumulation de particules d'encre sur le bord initial de la goutte et donc un appauvrissement en particules à l'intérieur de cette dernière menant ainsi à la création d'une forme d'anneau (Figure 2.22).

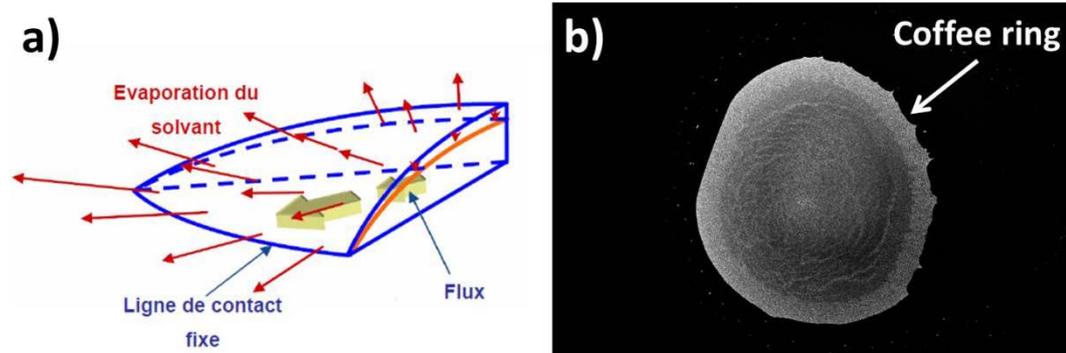


Figure 2.22 a) Schéma explicatif de l'effet « coffee ring » (Barret 2007), b) Image MEB de l'effet Coffee-ring (goutte d'encre Mel2 déposée sur quartz)

Le couple encre/substrat adopte naturellement la forme de surface de contact et d'énergie minimales. Lorsque l'angle de contact est supérieur à $\pi/2$, la ligne de contact est mobile et il n'y a pas création de « coffee ring ». Cependant pour des vitesses d'évaporation importantes du dispersant de l'encre, l'énergie minimale n'a pas le temps d'être atteinte et la concentration au niveau du périmètre est plus importante qu'au centre. Un effet « coffee ring » peut donc naître à partir de ce point.

Table 2.7 Informations thermodynamiques sur les dispersants usuels des encres

Solvant	Température d'ébullition T_{eb} (°C)	Pression de vapeur saturante à 25 °C (mmHg)	Enthalpie de vaporisation (kJ/kg)
Eau	100	23,76	2257
Ethanol	79	23,80	855
Ethylène glycol	198	0,06	800
Glycérine	290	0,01	663
Octanol	195	0,08	559

Pour surmonter le « coffee ring », les encres commerciales sont souvent composées de plusieurs solvants : un dispersant à haute température d'ébullition ($T > 100$ °C), qui peut ne pas permettre une bonne suspension des particules, et un dispersant le plus souvent à basse température d'ébullition ($T < 100$ °C) mais bon dispersant des nanoparticules (Gans and Schubert 2004). De plus, il est souvent intéressant d'utiliser un dispersant ayant une pression

de vapeur saturante permettant l'évaporation du solvant dans un faible vide (quelques mmHg). Finalement, l'enthalpie de vaporisation la plus faible possible doit être préférée afin de diminuer le temps de recuit. La Table 2.7 présente les valeurs numériques des différentes grandeurs thermodynamiques : température d'ébullition (T_{eb}), pression de vapeur saturante à 25 °C et enthalpie de vaporisation, des dispersants usuels des encres de jet de matière.

Plusieurs méthodes de séchage ont été évaluées afin d'obtenir les couches les plus homogènes. Elles doivent être adaptées pour chaque encre. Pour les encres *ICGn* et *ICGp*, à base d'octanol/éthanol, divers procédés de séchage peuvent être utilisés : séchage en étuve atmosphérique avec introduction à température d'évaporation des dispersants, séchage en étuve atmosphérique de la température ambiante à la température d'évaporation des dispersants et séchage sous vide à température ambiante. Il peut même être évité (recuit sans pré-séchage) afin de diminuer le nombre d'étapes de fabrication. Cela est permis par l'utilisation de l'éthanol qui est un solvant à basse température d'ébullition et qui a une pression de vapeur saturante élevée (Table 2.7).

Concernant les encres *Mel1*, *2* et *3* le mécanisme de séchage est différent en fonction de la composition chimique de la phase liquide. Pour l'encre *Mel2*, dans laquelle les NP Si sont dispersées dans l'éthylène glycol pur, un séchage rapide (rampe 50 °C/s) à 200 °C s'avère essentiel afin d'éviter la migration de l'encre, alors que pour les encres *Mel1* et *3* la présence d'eau permet de réaliser un premier séchage à température ambiante sous vide (1-10 mbar) grâce à la haute pression de vapeur saturante de l'eau (Table 2.7). Le séchage s'avère crucial pour l'obtention de couches continues et homogènes. La migration et concentration de l'encre en un seul point est observé lorsque les échantillons sont introduits dans une étuve déjà chaude ou séchés sans étape de vide (Figure 2.23).

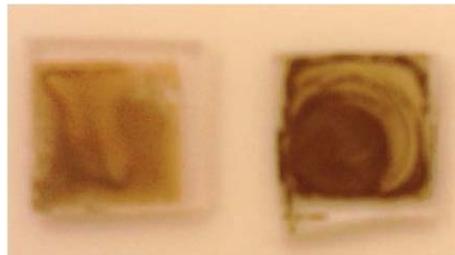


Figure 2.23 Exemples d'inhomogénéités des couches dues à un mauvais séchage : à gauche séchage en étuve déjà chaude, à droite chauffage en étuve à partir de la T_{amb} mais sans vide pour l'encre *Mel3*

Durant la première étape, les échantillons sont placés sous vide (quelques mbar) à T_{amb} pendant 5 à 10 minutes. L'eau présente dans le solvant s'évapore sous vide et l'encre imprimée se trouve donc être plus visqueuse (viscosité éthylène glycol > eau) ralentissant ainsi les flux de liquide sur le substrat. Cette étape permet de figer en grande partie la forme de la couche et d'éviter ainsi le déplacement et la concentration du liquide à un seul endroit. On

remarque que suite à cela la couche montre une forme particulière avec une partie centrale plate et un carré extérieur avec un bourrelet (Figure 2.24).

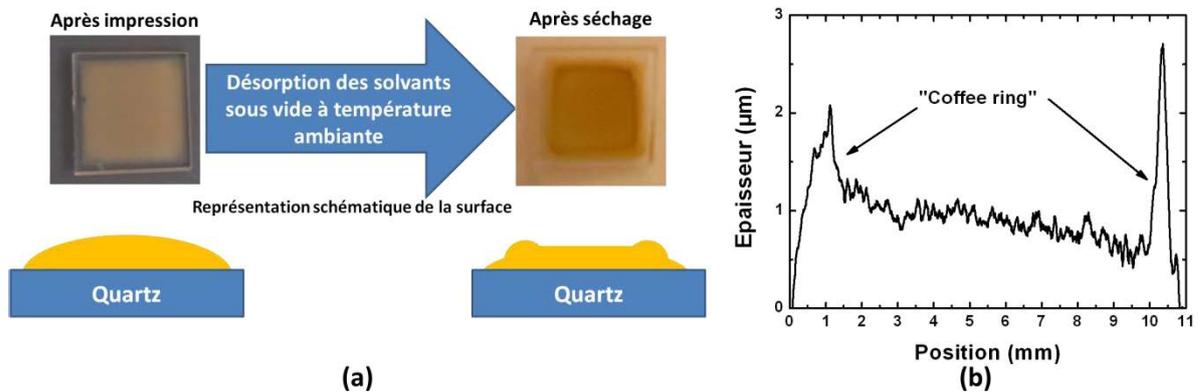


Figure 2.24 a) Représentation schématique et image optique du procédé de séchage (*MeI3*). b) Profil d'une couche imprimée (obtenue par profilométrie mécanique) et séchée par ce procédé (recuit à 700 °C pour meilleure tenue mécanique).

La deuxième étape, pouvant être répétée si besoin, consiste en un recuit thermique rapide (RTA=Rapid Thermal Annealing) sous flux d'azote N₅₀ à 150 °C pendant 1 min (rampe de 10 °C/s). La durée totale du séchage est d'une dizaine de minutes, ce qui le rend compatible avec l'usage de l'impression multicouche (temps global du procédé), par ailleurs **une faible quantité de dispersant (et/ou NaPMA et/ou NaDBS) est encore adsorbée autour des nanoparticules permettant d'éviter une oxydation de ces dernières**. La deuxième étape peut être évitée pour les encres *ICGn* et *ICGp* à base d'octanol/éthanol.

Le bourrelet semble être créé par les mêmes mécanismes que ceux provoquant l'effet « coffee ring », l'élévation en température menant à l'évaporation des solvants est ici remplacée par une réduction de la pression. Ce procédé de séchage montre aussi de bons résultats pour les impressions sur les différentes électrodes (Figure 2.25).

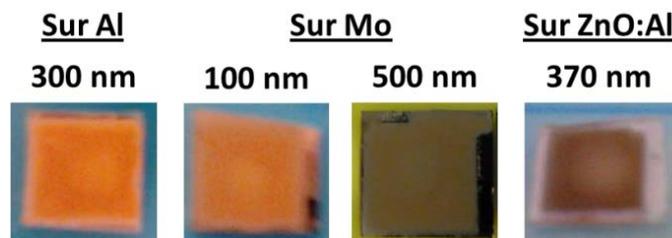


Figure 2.25 Photographies de couches minces imprimées et séchées sur différentes électrodes

Des méthodes de séchage comme le séchage sous lampe UV sont généralement utilisées pour les encres à base de polymères car ces longueurs d'onde permettent la polymérisation

de ces derniers en même temps que l'évaporation des solvants. Dans nos conditions, en plus d'accélérer le procédé de recuit, ce séchage peut facilement être intégré dans une fabrication « roll-to-roll ». Cependant, pour les encres à base d'éthylène glycol, le séchage UV n'a pas montré d'accélération particulière du temps de séchage ; il a fallu une dizaine de passes sous les lampes UV à des vitesses faibles pour commencer à amorcer un séchage.

2.2.3.3 Procédé d'impression multipasses avec et sans séchage intermédiaire

Comme cela a été discuté auparavant, les épaisseurs des couches imprimées par jet de matière ne peuvent pas être contrôlées au nanomètre près. **L'épaisseur d'une couche unitaire est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres jusqu'à quelques micromètres.** Cela dépend grandement de la concentration en nanoparticules et de la taille de ces dernières. Pour augmenter l'épaisseur des couches les technologues modifient souvent l'énergie de surface du substrat. Cependant, ce paramètre peut ne pas être suffisant, notamment pour atteindre des épaisseurs de l'ordre de quelques micromètres. Pour ce faire il devient alors nécessaire d'imprimer plusieurs couches les unes sur les autres. Deux procédés sont alors disponibles : l'impression multicouches avec et sans séchage intermédiaire.

Concernant l'impression avec séchage intermédiaire, l'avantage principal est de permettre l'homogénéisation et l'augmentation de l'épaisseur des couches par une seconde impression localisée. De plus, lorsqu'une grande quantité d'encre est imprimée, ce qui est nécessaire pour réaliser des couches épaisses, le fluide est bien moins stable et des écoulements d'encre peuvent avoir lieu sans séchage intermédiaire. L'impression avec séchage intermédiaire peut permettre de résoudre ces problèmes. L'imprimante DMP2800 ne permet pas de réaliser le séchage en ligne des couches imprimées sans enlever les échantillons du support. C'est un point bloquant pour réaliser ce type d'impression avec un procédé de fabrication reproductible. C'est pourquoi il n'est pas plus détaillé par la suite. Cependant quelques tentatives ont été menées et sont présentées ci-dessous (Figure 2.26).

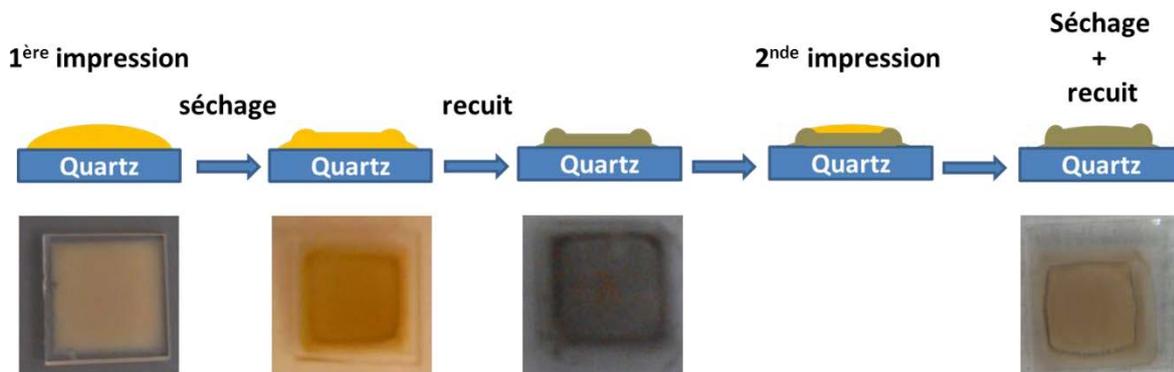


Figure 2.26 Représentations schématiques et photographies montrant les différentes étapes d'une impression multi-couches avec séchage et recuit intermédiaire.

Une grande difficulté vient du placement de l'échantillon et de la détermination de la taille de l'impression qui doit permettre de compléter la couche. De plus, l'énergie de surface est complètement changée car l'impression ne se produit plus sur le substrat mais sur la couche auparavant imprimée et séchée. L'idée serait d'intégrer une encre stable de silicium dans notre équipement de prototypage d'impression feuille à feuille JetPac (Figure 2.27).

Cet équipement simule une ligne de production roll-to-roll avec procédés de traitement pré-dépôt (plasma, laser, lampes UV) et post-dépôt (lampes UV, recuit microondes (μW)). Cet outil complet permettrait de passer à un stade préindustriel concernant les procédés d'impression du silicium. Cependant, pour le moment un travail sur la stabilité des encres doit encore être fait afin d'éviter le bouchage des onéreuses têtes d'impression de cette machine.

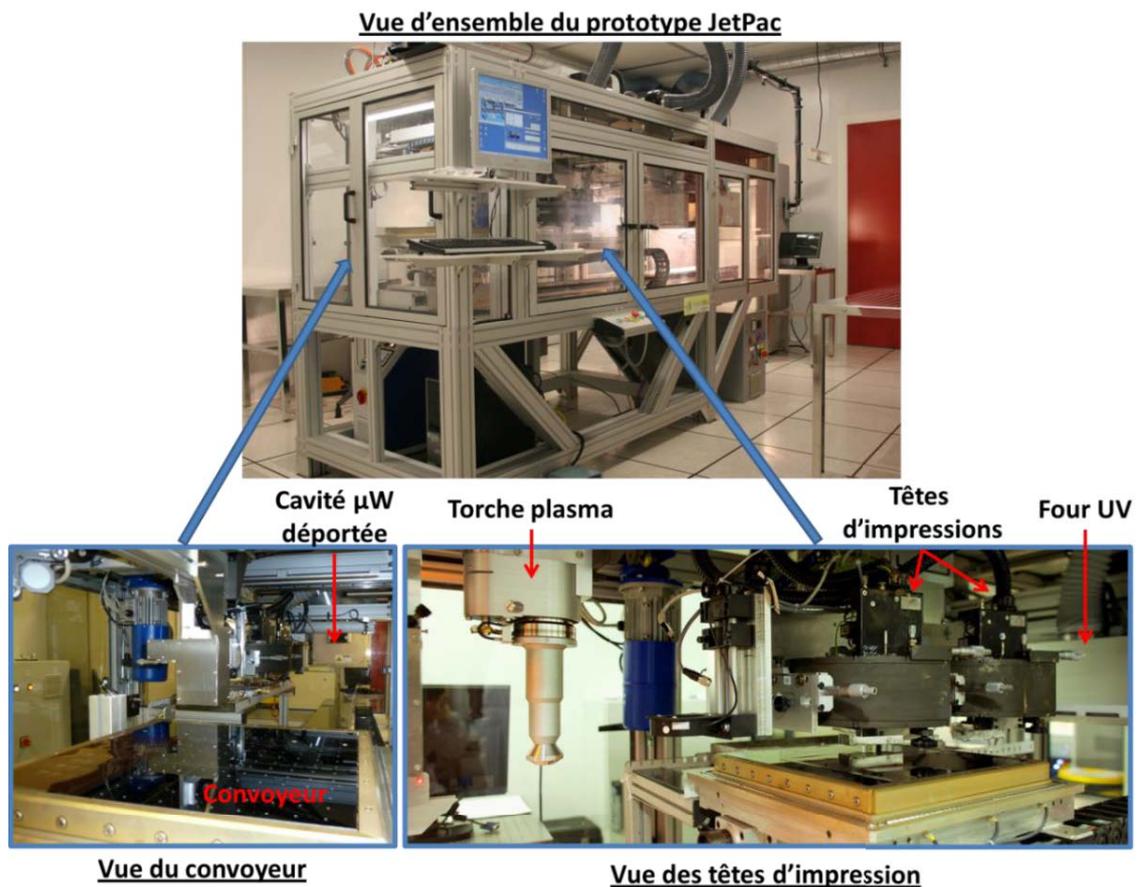


Figure 2.27 Vue interne du prototype JetPac dans son environnement salle blanche de classe 1000 (haut) et vues en détail de l'axe convoyeur et des modules d'impression (bas).

L'impression sans séchage intermédiaire a un avantage certain dans le cas de l'utilisation d'une imprimante DMP2800. En effet, il n'est pas nécessaire de replacer le substrat entre

deux impressions et il suffit donc d'enchaîner l'impression d'une seconde couche sur la première et ainsi de suite. Ce procédé sera décrit dans la partie suivante.

2.3 Des nanoparticules à la couche mince : caractérisation des couches de nanoparticules séchées

Une première analyse des propriétés (chimiques et optiques) des couches s'avère nécessaire. Les paramètres d'impression menant à des couches continues sur les différents types de substrats sont présentés.

2.3.1 Propriétés structurelles des couches imprimées

Comme il a été discuté précédemment, le couple énergie de surface du substrat/tension superficielle de l'encre détermine la forme que prendra une goutte. Les traitements pré-dépôt permettent de modifier l'énergie de surface du substrat et donc de changer grandement cette forme et l'angle de contact. La méthode d'impression possède plusieurs paramètres permettant de jouer sur l'étalement des gouttes : température de jet de l'encre, température du substrat, volume de la goutte via la forme d'onde. **Cependant, le paramètre le plus immédiat et probablement le plus important est l'espacement entre deux centres de gouttes consécutives.** Ce paramètre est modifiable par la rotation des têtes (slantage) d'un certain angle, modifiant ainsi l'espacement entre les gouttes $d_{\text{espacement}}$ (Figure 2.28).

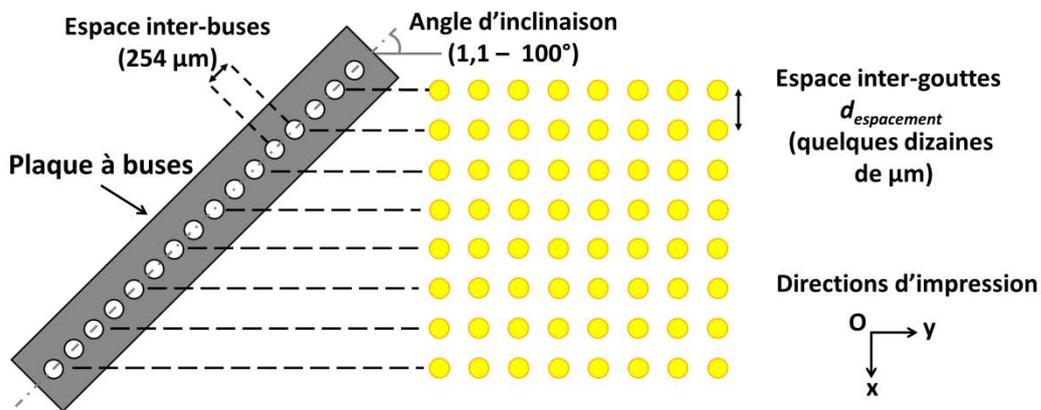


Figure 2.28 Schéma de l'impression d'un motif avec des gouttes espacées de $d_{\text{espacement}}$ avec une tête d'impression inclinée de 45°

Dans l'objectif d'étudier la coalescence des nanoparticules de silicium d'un point de vue électrique et microstructural mais aussi d'obtenir des informations sur les propriétés optiques, des couches ont été imprimées sur quartz. Pour se placer dans un contexte comparatif, **toutes les couches ont été fabriquées selon le même procédé**

reproductible apportant les conditions nécessaires au niveau de l'épaisseur ($\sim 1 \mu\text{m}$) et de la continuité des couches pour réaliser les diverses caractérisations.

Des substrats en quartz coupés en carrés de $12 \times 12 \text{ mm}^2$ ont été nettoyés à l'acétone dans un bain à ultrasons puis séchés sous flux d'azote réseau (97% de pureté – 3% d' O_2). Suite à ce nettoyage, des impressions double-passes de carrés de $11 \times 11 \text{ mm}^2$ avec un espacement entre les gouttes de $20 \mu\text{m}$ ont été effectuées. Les couches imprimées sont ensuite séchées sous vide par le procédé décrit précédemment. Une coupe d'un échantillon imprimé à partir de l'encre *Mel2* est montrée dans la Figure 2.29. Un profil en épaisseur d'une couche imprimée (*Mel3*) par ce même procédé est montré dans la Figure 2.24 b). Des épaisseurs de couche (palier central) d'environ $1 \mu\text{m}$ ont été obtenues par ce procédé de dépôt pour l'encre *Mel3* séchée.

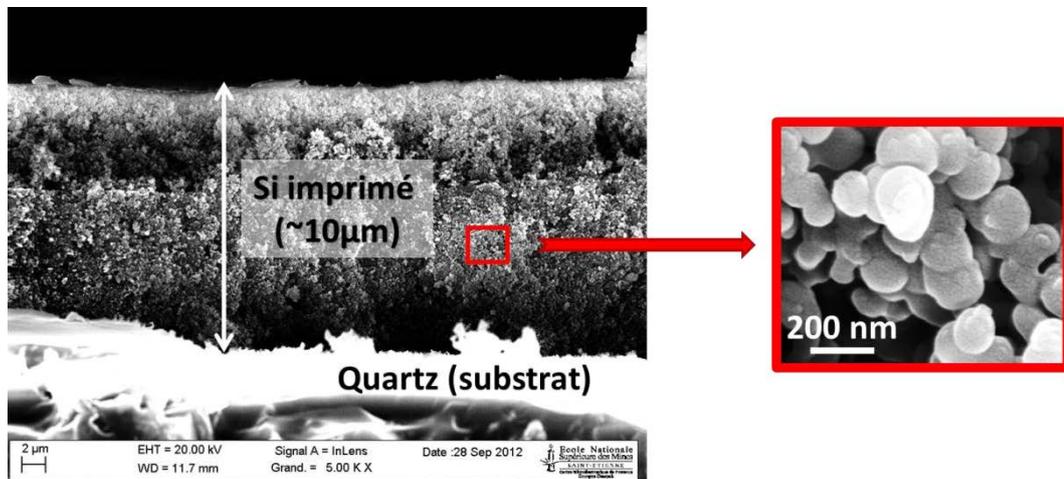


Figure 2.29 Coupe d'une couche imprimée et séchée à $200 \text{ }^\circ\text{C}$ de l'encre *Mel2*

Table 2.8 Synthèse des paramètres importants d'impression des différentes encres pour la réalisation de couches et de dispositifs

Encre	Espacement entre les gouttes ($d_{\text{espacement}}$)	$T_{\text{impression}}$	T_{substrat}	Nombre de passes	Procédé de séchage
<u>Encre obtenues par électrogravure</u>					
<i>ICGp</i>	$20 \mu\text{m}$	T_{amb}	T_{amb}	1-2	Non nécessaire
<i>ICGn</i>					
<u>Encre obtenues par synthèse chimique</u>					
<i>Mel1</i>	$20 \mu\text{m}$	T_{amb}	T_{amb}	2	Sous vide + RTA $150 \text{ }^\circ\text{C}$
<i>Mel2</i>		$35 \text{ }^\circ\text{C}$	$40 \text{ }^\circ\text{C}$		
<i>Mel3</i>		T_{amb}	T_{amb}		

Les couches sur les différentes électrodes (Mo, Al et ZnO:Al) ont été obtenues avec le même procédé d'impression et de séchage. Les paramètres d'impressions utilisés dans la suite de cette étude pour les différentes encres sont donnés dans la Table 2.8. Deux passes d'impression sans séchage intermédiaire ont été réalisées afin d'augmenter l'épaisseur de ces dernières et d'éviter l'apparition de trous et de fissures après recuit. De plus grandes épaisseurs ont mené à des délaminations des couches après recuit.

2.3.2 Analyse chimique et structurale

L'analyse chimique par analyse dispersive en énergie (EDX) des couches imprimées est montré sur la Figure 2.30. Il est directement visible sur ces spectres qu'en fonction de la formulation une contamination plus ou moins importante en C, O et Na est présente (intensité de ces pics par rapport à celui de Si). La présence de ces contaminants est due au NaDBS et/ou NaPMA qui peut se figer dans la couche. Après séchage, **la suspension Mel3 est clairement celle qui présente le moins de contaminants**. Dans le chapitre 3 une analyse de la coalescence de ces différentes encres montrera pourquoi notre choix s'est porté sur cette dernière en plus de la plus faible quantité de contaminants.

Pour les **encres ICGn et ICGp** mises en suspension dans l'éthanol/octanol, **une forte contamination d'oxygène est à noter**.

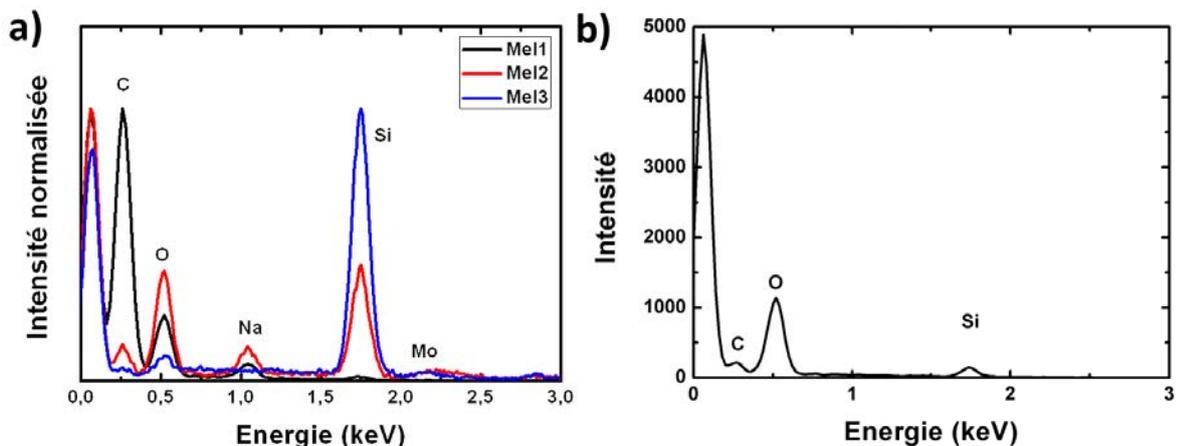


Figure 2.30 Spectres EDX des couches imprimées a) Encre Mel1, 2 et 3 imprimées sur Mo, b) encre ICGp imprimées sur quartz. Les analyses ont été réalisées à 5 kV et 3 kV de tension de faisceau d'électron

2.3.3 Propriétés optiques

Des mesures en transmission ont été réalisées à l'IRDEP sur les couches imprimées de NP Si. Les résultats d'une expérience sur un échantillon obtenu à partir de l'encre Mel3 sont montrés et comparés à deux films de références en c-Si et a-Si:H d'épaisseurs 20 μm et 690 nm respectivement (Benno and Joachim 2003) dans la Figure 2.31.

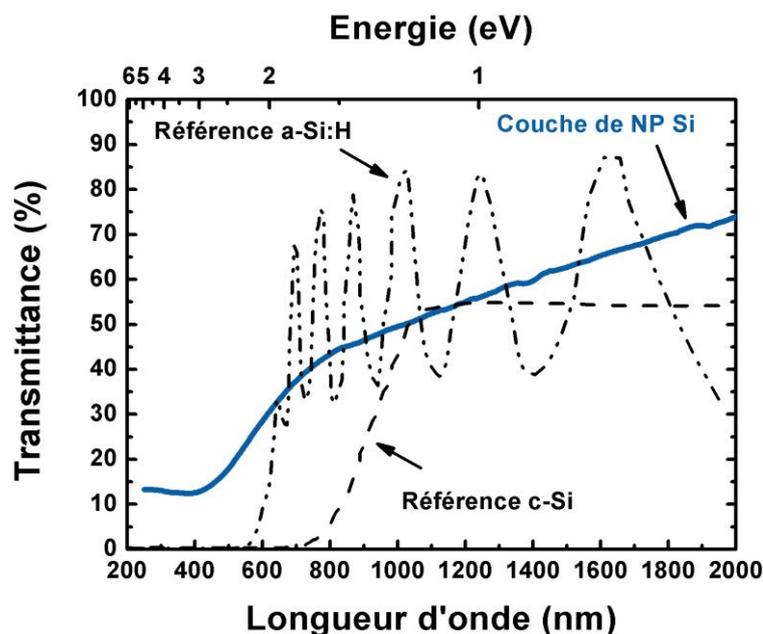


Figure 2.31 Spectres d'absorption d'une couche imprimée et séchée (150 °C) de NP Si (MeI_3) et de deux références en c-Si (20 μm) et a-Si:H (690 nm) issues de la littérature (mesure réalisée à l'IRDEP).

Le c-Si est un matériau à gap indirect, une transition abrupte est donc visible sur le spectre de transmission à 1,12 eV (1100 nm) (Mathieu 2004). Pour $\lambda > 1100 \text{ nm}$ ($h\nu < E_g$), la transmission est constante autour de 50% alors que pour $\lambda < 1000 \text{ nm}$ ($h\nu > E_g$), aucun photon n'est transmis (99,9% des photons $h\nu$ sont absorbés par 360 μm de c-Si pour $\lambda = 1000 \text{ nm}$).

Trois zones peuvent être observées pour la couche imprimée :

- 2000 nm $> \lambda > 800 \text{ nm}$ (1,55 eV $> h\nu$) : la décroissance de la transmittance se fait de manière linéaire d'une valeur d'environ 75% pour $\lambda = 2000 \text{ nm}$ ($h\nu = 0,62 \text{ eV}$) à environ 45% pour $\lambda = 800 \text{ nm}$ ($h\nu = 1,55 \text{ eV}$). Ces photons ont des énergies très inférieures à E_g et cette variation de la transmittance est donc associée à de **l'absorption par les défauts en volume ou en surface des NP Si ou encore à de l'absorption des espèces en surface des NP Si**. La présence d'impuretés (Na, C, O) peut provoquer l'apparition de niveaux d'énergie à l'intérieur de la bande interdite et donc permettre l'absorption de photons d'énergie inférieure à E_g (Sze 1981),
- 400 nm $< \lambda < 800 \text{ nm}$ (1,55 eV $< h\nu < 3,1 \text{ eV}$) : la transmittance décroît d'une manière rapide d'une valeur d'environ 45% à environ 10% quand l'énergie du rayonnement est plus importante. Ceci est directement dû à l'absorption des NP Si. En comparaison du c-Si, la décroissance est lente. Ceci tend à démontrer que **l'ordre cristallin est bien moindre dans cette couche que dans un matériau massif de c-Si**. Ce comportement est très proche de celui du a-Si:H. L'énergie de bande interdite du matériau est donc plus proche de celle d'une couche mince de a-Si:H que du c-Si. La transition moins abrupte est due à la présence d'une grande quantité de défauts dans la couche : impuretés dans le matériau, défauts de surface, défauts d'empilements...

- $\lambda < 400 \text{ nm}$ ($h\nu > 3,1 \text{ eV}$) : l'énergie des photons est très supérieure à l'énergie de bande interdite du Si ; l'absorption devrait donc être totale. Cette déviation (~10%) est provoquée par la **grande porosité du matériau** et est donc due au fait que les rayons lumineux peuvent traverser l'épaisseur de la couche à travers des pores,

Conclusion du chapitre 2

Dans ce chapitre une évaluation des encres de nanoparticules de silicium (Table 2.2) a été menée selon les critères définis dans la Table 2.1. Dans une première partie, une attention particulière a été portée à l'étude des NP Si en fonction de la méthode de synthèse. Dans un deuxième temps, les propriétés rhéologiques des encres et la physico-chimie de surface des NP Si en suspension ont été évaluées. Suite à ces études, cinq encres répondant au cahier des charges ont été imprimées : *ICGn*, *ICGp*, *Mel1*, *Mel2* et *Mel3* :

- Les deux premières car les NP Si qu'elles contiennent sont dopées et permettent donc la réalisation de couches de contact. Leur inconvénient est la présence d'un oxyde natif enrobant ces nanoparticules.

- Les trois dernières car leurs NP Si ne sont pas dopées intentionnellement et permettent donc d'obtenir des couches intrinsèques nécessaires pour la réalisation de l'absorbeur d'une cellule solaire. Une étude conjointe avec l'entreprise Meliorum Inc. est menée afin de contrôler de la physico-chimie de surface des NP Si et ainsi d'éviter la formation d'un oxyde natif en surface de ces dernières. Deux inconvénients de ces NP sont à noter : la quantité de contaminants est importante et le procédé de fabrication est conservé précieusement par le fournisseur. De ce fait, il est compliqué d'identifier la provenance de certains problèmes. L'idée initiale d'intégrer un surfactant (NaDBS) à la suspension s'est montrée gênante pour nos applications. En effet, ce dernier a été ajouté afin d'améliorer la stabilité des suspensions et d'assurer une protection contre l'oxydation. L'ajout d'une faible quantité de NaDBS s'est montré bénéfique pour la qualité de l'impression (*Mel2*) mais sa quantité doit être rigoureusement respectée et gardée minimale sous peine de provoquer une très forte contamination des couches en C, O et Na (*Mel1*). L'encre sans surfactant (*Mel3*) a cependant été préférée suite à de meilleurs résultats après recuit. Cette partie sera détaillée dans le chapitre 3.

Dans une seconde partie, le procédé d'impression par jet de matière de ces encres a été décrit en détail. Quatre substrats différents ont été utilisés. Le quartz, sera utilisé pour les études de coalescence des nanoparticules de silicium ainsi que des propriétés des films minces. Les trois autres (couche mince de Mo, Al et ZnO:Al) serviront d'électrodes pour des dispositifs microélectroniques. Différentes préparations de surface y ont été appliquées afin de maîtriser la mouillabilité des encres sur ces substrats. Les meilleures conditions ont été recherchées pour obtenir des couches homogènes de faibles ou fortes épaisseurs ou encore

des motifs les plus fins possibles. Dans ce dernier cas, les préparations à base de HMDS se sont montrées les plus performantes et ont permis d'obtenir les meilleures résolutions d'impression. Concernant les couches les plus fines, les traitements à base d'acide sulfochromique se sont montrés très efficaces. En ce qui concerne les multicouches, les impressions après un nettoyage à l'acétone ont été préférées.

Finalement, nous mènerons des études structurale, chimique et optique des couches permettant de définir les propriétés des couches séchées. Elles donnent une base aux études développées dans le prochain chapitre. En effet, ces couches séchées ne permettent pas le transport des charges de manière efficace, une étape de restauration des propriétés est donc essentielle. Dans l'objectif de diminution des coûts et donc de l'utilisation de substrats comme le verre des recuits originaux et sélectifs seront évalués.

Résultats clefs :

- *Nanoparticules issues de synthèse en voie chimique (taille et enrobage protégeant de l'oxydation), électrogravure HF (taille et dopage) et pyrolyse laser (taille très fines et dopage possible dans un futur proche) ont les meilleures propriétés afin d'être imprimées par jet d'encre,*
- *Les encres composées de nanoparticules issues des deux premières synthèses ont été imprimées grâce à un procédé qui s'avère stable dans le temps,*
- *Impression de ces encres sur divers substrats (quartz + électrodes métalliques et/ou transparentes) avec une bonne homogénéité sur des surfaces d'environ 1 cm²,*
- *Les épaisseurs et la résolution peuvent être modifiées en adaptant la préparation de surface : HMDS pour une meilleure résolution et de fortes épaisseurs ou acide sulfochromique, piranha ou acétone pour une bonne mouillabilité et l'obtention de couches fines.*