

Thèse de Doctorat

Simon OLIVIER

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'Université de Nantes
sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans*

École doctorale : Matière, Molécule, Matériaux en Pays de la Loire (3MPL – ED 500)

Discipline : Chimie organique, minérale, industrielle

Unité de recherche :
- Laboratoire CEISAM, UMR CNRS 6230, Université de Nantes, 44300 Nantes
- CEA Grenoble, LETI/DOPT/SCOOP/LCV, 38054 Grenoble

Soutenue le 12 octobre 2015

Thèse N° :

Matériaux photoréticulables à base de fluorophores photopolymérisables : synthèse et caractérisations pour la fabrication d'OLEDs

JURY

Rapporteurs : Sébastien CHENAIS, Maître de conférences, Université Paris XIII
Olivier SOPPERA, Directeur de recherche CNRS, Université de Haute Alsace

Examineurs : Joëlle RAULT-BERTHELOT, Directeur de recherche CNRS, Université de Rennes 1
Guillaume WANTZ, Maître de conférences, Université de Bordeaux
André DEL GUERZO, Professeur des universités, Université de Bordeaux

Directeur de Thèse : Eléna ISHOW, Professeur des universités, Université de Nantes

Co-directeur de Thèse : Tony MAINDRON, Chercheur, CEA Grenoble

Remerciements

Au terme de ces trois ans de travaux, je souhaite adresser mes sincères remerciements à toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de cette thèse et ont permis par leurs soutiens et leurs conseils, de la mener à bien.

Je tiens tout d'abord à remercier le Dr. Bruno BUJOLI, pour m'avoir permis de travailler en tant que doctorant au sein du Laboratoire CEISAM – UMR CNRS 6230 de l'Université de Nantes ainsi que Emilie VIASNOFF et Stéphanie LE CALVEZ pour m'avoir accueilli lors de ma troisième année de thèse au laboratoire LCV du CEA-Grenoble.

Ces travaux de thèse ont été réalisés sous la direction du Pr Eléna ISHOW et du Dr Tony MAINDRON, que je remercie chaleureusement pour leur aide, leurs conseils ainsi que pour le temps consacré aux diverses relectures et discussions scientifiques.

Je tiens également à remercier les Dr Sébastien CHENAIS, Olivier SOPPERA, Joëlle RAULT-BERTHELOT, Guillaume WANTZ et le Pr André DEL GUERZO pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse et pour leur lecture attentive de ce mémoire.

Je remercie mon comité de suivi de thèse, Dr Sébastien CHENAIS et Dr Frédéric GOHIER pour leurs lectures attentives des rapports CST de ces trois dernières années.

Je remercie Bernard GEFFROY, Lionel DERUE et Denis TONDELIER pour leur collaboration lors de mes deuxième et troisième années de thèse.

Je remercie également toutes les personnes ayant participé directement ou indirectement à l'obtention de toutes ces données (par ordre alphabétique) : Bernard AVENTURIER (Fabrication substrats verre/ITO), Patricia BILLONDEAU (Fabrication substrats verre/ITO), Mohammed BOUJITA (Electrochimie), Bastien FREIBURGER (Dépôts ALD, Formation LESKER), Frédéric GOHIER (Electrochimie, Chromatographie d'exclusion stérique), Jérôme GRATON (Spectrométrie IR), Julie HEMEZ (spectrométrie de masse), Tony JULIEN (Dépôts ALD, traitements plasma), Denis LOQUET (Analyses élémentaire), Louis RYO (verrerie spécialisée), Virginie SILVESTRE (RMN), Nadine SZUWARSKI (Electrochimie), Myriam TOURNAIRE (Fabrication substrats verre/ITO).

Je remercie également les étudiants ayant participé à ces travaux et dont l'aide fut précieuse (par ordre chronologique) : Florian CHARRIER (Synthèse organique et caractérisations), Marie BOUSQUET (Dépôts à la tournette), Estelle SCHAEFER (Synthèse organique et caractérisations), Rémi FONTAINE (Impression jet d'encre).

Je remercie aussi mes collègues de l'équipe nantaise : Eléna ISHOW, Lénaïc LARTIGUE, Adrien FAUCON, Thibault GALLAVARDIN et Pauline GIRARD ainsi que mes camarades thésards du laboratoire CEISAM : Renaud BOISSEAU, Thibaut CHALOPIN, Yoann FARRE, Florian FORATO, Martin D'HALLUIN, Maxime HOREAU, Maxime JULIEN, Florent LEGALITE, Pierre LEURET, Antoine MAUFROY, Nicolas OGER.

Je remercie également tous mes collègues du laboratoire LCV pour la bonne humeur qui règne dans l'open space et les pauses café animées : Bernard AVENTURIER, Patricia BILLONDEAU,

Karim BOUZID, Stéphanie LE CALVEZ, Stéphane GETIN, Vanessa GORGE, Hani KANAAN, Tony MAINDRON, Christophe MARTINEZ, Sylvia MEUNIER-DELLA-GATTA, Laurent MOLLARD, François OLIVIER, Benoit RACINE, Florence RIGAL, Umberto ROSSINI, Audrey SANCHOT, Denis SARRASIN, Frédéric SERMET, François TEMPLIER, Thu Thuy NGUYEN, Eddie TIRANO, Myriam TOURNAIRE ainsi que les stagiaires Emilien LAVIGUERIE, Joseph LEE et Jessy MICOUT.

Je remercie également toute les personnes non citées ici ou que j'aurais oubliées par mégarde.

Je remercie aussi le CNRS et le CEA pour leur soutien financier qui m'a permis de réaliser ces travaux de thèse au sein de deux laboratoires différents.

Enfin, je remercie chaleureusement ma famille et mes amis pour m'avoir soutenu et supporté tout au long de ces trois années de thèse.

Table des matières

REMERCIEMENTS	3
TABLE DES MATIERES	5
GLOSSAIRE	11
INTRODUCTION GENERALE	15
CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE ET ETAT DE L'ART	21
1.1. Introduction	23
1.2. OLEDs : généralités	24
1.2.1. Structure et fonctionnement d'une OLED.....	24
1.2.1.1. Définition	24
1.2.1.2. Historique.....	25
1.2.1.3. Principe de fonctionnement.....	26
1.2.1.4. Métrologie	28
1.2.1.5. Structure <i>bottom-emission</i>	29
1.2.1.6. Structure <i>top-emission</i>	32
1.2.2. Caractéristiques des différentes couches.....	33
1.2.2.1. Matériaux transporteurs de charges positives et/ou bloqueurs d'électrons..	34
1.2.2.2. Matériaux transporteurs d'électrons et/ou bloqueurs de charges positives..	35
1.2.2.3. Matériaux électroluminescents	37
1.3. Principaux matériaux émissifs utilisés dans les OLEDs	38
1.3.1. Polymères π -conjugués	38
1.3.1.1. Introduction.....	38
1.3.1.2. Inconvénients.....	39
1.3.2. Petites molécules.....	40
1.3.2.1. Introduction.....	40
1.3.2.2. Composés fluorescents.....	40
1.3.2.3. Composés phosphorescents.....	45
1.3.2.4. Composés à fluorescence retardée.....	49
1.4. Méthodes de dépôt	51
1.4.1. Evaporation sous vide.....	51
1.4.2. Dépôt à la tournette	53
1.4.3. Dépôt par jet d'encre	54

1.5. Photopolymérisation en couche mince	61
1.5.1. Principe de la photopolymérisation.....	61
1.5.1.1. Introduction.....	61
1.5.1.2. Réaction de polymérisation radicalaire	63
1.5.1.3. Réaction de polymérisation cationique.....	64
1.5.2. Utilisation de matériaux photopolymérisables au sein de structures OLEDs	65
1.5.2.1. Polymères réticulés	66
1.5.2.2. Petites molécules photopolymérisables en tant que HTL	67
1.5.2.3. Petites molécules photopolymérisables en tant que EML.....	69
1.6. Conclusion	71
CHAPITRE 2 : INGENIERIE MOLECULAIRE, SYNTHESE ET CARACTERISATIONS	73
2.1. Introduction	75
2.2. Ingénierie moléculaire	76
2.3. Molécules de première et seconde génération	80
2.3.1. Synthèse.....	80
2.3.1.1. Stratégie et rétro-synthèse.....	80
2.3.1.2. Synthèse du précurseur Br-CHO	81
2.3.1.3. Synthèse de l'ester boronique et couplages de Suzuki-Miyaura.....	82
2.3.1.4. Dérivation du groupe électro-accepteur.....	84
2.3.2. Caractérisations.....	87
2.3.2.1. Caractérisations structurales	87
2.3.2.2. Caractérisations photo-physiques.....	88
2.3.2.2.1. Spectroscopies d'absorption et de fluorescence UV-visible stationnaires ..	88
2.3.2.2.2. Mesures de fluorescence résolue en temps.....	91
2.3.2.2.3. Simulations numériques.....	94
2.3.2.3. Caractérisations électrochimiques.....	97
2.3.3. Conclusion.....	102
2.4. Molécules de troisième génération	104
2.4.1. Synthèse.....	104
2.4.1.1. Stratégie et rétro-synthèse	104
2.4.1.2. Synthèse de l'acide boronique et couplage de Suzuki-Miyaura	107
2.4.1.3. Dérivation du groupe électro-accepteur.....	108
2.4.1.4. Addition des fonctions photo-polymérisables	110
2.4.2. Caractérisations.....	112
2.4.2.1. Caractérisations structurales	112
2.4.2.2. Caractérisations photophysiques	113

2.4.2.2.1.	Spectroscopies d'absorption et de fluorescence UV-visible stationnaires	113
2.4.2.2.2.	Mesures de fluorescence résolue en temps	116
2.4.2.2.3.	Simulations numériques	118
2.4.2.3.	Caractérisations électroniques	121
2.5.	Conclusion	124
 CHAPITRE 3 : PHOTOPOLYMERISATION : ETUDES ET OPTIMISATIONS		125
3.1.	Introduction	127
3.2.	Présentation des systèmes de photo-amorçage	129
3.2.1.	Photopolymérisation radicalaire	129
3.2.1.1.	Système de photo-amorçage radicalaire à un composant : l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyl-diphénylphosphine (type I)	130
3.2.1.2.	Système d'initiation radicalaire à deux composants : oxydation d'un photosensibilisateur par un sel de diphenyliodonium (type II)	132
3.2.2.	Photopolymérisation cationique : sels de diphenyliodonium	133
3.3.	Paramètres expérimentaux	137
3.3.1.	Épaisseur du film	137
3.3.2.	Concentration en photo-amorceur	138
3.3.3.	Dose d'exposition	138
3.4.	Photopolymérisation des composés de troisième génération en film mince	139
3.4.1.	Procédés-types de fabrication d'un film photopolymérisable et de photopolymérisation	139
3.4.2.	Evaluation de la conversion	140
3.4.2.1.	Analyse par mesure de l'absorbance du film après développement	140
3.4.2.2.	Analyse par mesures de spectrométrie infrarouge en transmission	144
3.4.3.	Altération de la surface du film	146
3.4.4.	Photodégradation du matériau	149
3.4.4.1.	Analyses par spectroscopies d'absorption et de fluorescence UV-vis stationnaires	149
3.4.4.2.	Analyses par fluorescence résolue en temps	152
3.4.5.	Evaluation de l'influence de la concentration en photo-amorceur	155
3.4.6.	Photopolymérisation sous atmosphère inerte en boîte à gants	156
3.4.7.	Etude de la photopolymérisation du composé émissif vert (f-CHO-Acr)	159
3.4.8.	Utilisation du système d'amorçage de type II (photopolymérisation à haute longueur d'onde)	162
3.5.	Conclusion	166

CHAPITRE 4 : PHOTOLITHOGRAPHIE, IMPRESSION JET D'ENCRE ET INCORPORATION DES EMETTEURS PHOTOPOLYMERISABLES DANS DES DISPOSITIFS OLEDs.....	169
4.1. Introduction	171
4.2. Photolithographie de composés émissifs	172
4.2.1. Présentation et premiers essais	172
4.2.2. Fabrication d'un empilement de différents émetteurs photopolymérisés	173
4.2.3. Photolithographie haute résolution de composés fluorescents	176
4.2.4. Conclusion.....	179
4.3. Mise au point des conditions de dépôt par voie liquide	180
4.3.1. Dépôt du PEDOT-PSS par spin-coating	181
4.3.2. Dépôt du QUPD par impression jet-d'encre.....	181
4.3.3. Dépôt des nouveaux émetteurs par impression jet d'encre.....	185
4.4. Réalisation de dispositifs OLEDs et évaluation comparative des performances	189
4.4.1. Introduction : présentation de la stratégie utilisée	189
4.4.2. Première OLED « tout évaporée » (référence).....	191
4.4.3. OLED avec une couche injectrice de trous (HIL) déposée par voie liquide	194
4.4.4. OLED avec une couche injectrice de trous (HIL) et une couche transportrice de trous (HTL) déposées par voie liquide.....	197
4.4.5. OLED <i>top-emission</i> incorporant les composés de troisième génération.....	200
4.4.6. OLED <i>bottom-emission</i> incorporant les composés de troisième génération.....	203
4.4.7. OLED <i>bottom-emission</i> incorporant les composés de troisième génération déposés par spin-coating	205
4.4.8. Synthèse des résultats.....	207
4.5. Conclusion.....	209
CONCLUSION GENERALE.....	211
BIBLIOGRAPHIE.....	215
ANNEXES.....	225
S1. Synthèse.....	227
S2. Caractérisations	242
S2.1. Spectres d'absorption et d'émission en solution et en film mince	242
S2.2. Mesures de rendement quantique de fluorescence en film mince	242
S2.3. Déclins de fluorescence	243
S3. Réalisation de films minces et photopolymérisation.....	245

S3.1.	Réalisation de films minces à la tournette.....	245
S3.2.	Photopolymérisation sous flux laminaire d'azote	245
S4.	Etudes de photopolymérisation.....	246
S5.	Photolithographie	256
S5.1.	Inscription de motifs millimétriques	256
S5.2.	Inscription de motifs micrométriques	256
S6.	Impression jet-d'encre	257
S6.1.	Formulations utilisées.....	257
S6.2.	Diagrammes d'impulsion.....	257
S6.3.	Paramètres utilisés et morphologie des films.....	258
S7.	Réalisation des OLEDs	259
S7.1.	Simulation de la cavité optique	259
S7.2.	Substrats utilisés	260
S7.3.	Protocoles de réalisation	262

Glossaire

4CzPN : 1,2,3,4-tetrakis(carbazol-9-yl)-5,6-dicyanobenzène

4CzTPN-Ph : 1,4-dicyano-2,3,5,6-tetrakis(3,6-diphénylcarbazol-9-yl)benzène

ACRFLCN : 10-phenyl-10H-spiro[acridine-9,9'-fluorene]-2',7'-dicarbonitrile

Alq₃ : Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminium (III)

APTS : acide p-toluenesulfonique

BPhen : Bathophenanthroline

Br-CHO : 4-di(4-bromophenyl)aminobenzaldehyde

CarbThioCarb : 2,8-bis(3,6-di-tert-butyl-9H-carbazol-9-yl)dibenzothiophene-S,S-dioxide

CBP : 4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl

CIE : Commission internationale de l'éclairage

CIJ : Technique d'impression par jet en continu (abréviation de Continuous Inkjet)

DCC : n,n-dicyclohexylcarbodiimide

DIPC : n,n-diisopropylcarbodiimide

DMAP : 4-diméthylaminopyridine

DMF : n,n-diméthylformamide

DOD : Technique d'impression par goutte à la demande (abréviation de Drop On Demand)

DMSO : Diméthylsulphoxyde

dppf : 1,1'-bis(diphénylphosphino)ferrocène

DPTS : p-toluenesulfonate de 4-diméthylaminopyridinium

EBL : Couche barrière d'électrons (abréviation de Electron Blocking Layer)

ECS : Electrode au calomel saturé

EIL : Couche injectrice d'électrons (abréviation de Electron Injection Layer)

EL : Couche émissive (abréviation de Emissive Layer)

ETL : Couche transportrice d'électrons (abréviation de Electron Transporting Layer)

F4TCNQ : (2,3,5,6-Tetrafluoro-2,5-cyclohexadiène)dimalononitrile

Fc : Ferrocène

HBL : Couche barrière de trous (abréviation de Hole Blocking Layer)

HIL : Couche injectrice de trous (abréviation de Hole Injection Layer)

HOMO : Orbitale moléculaire haute occupée (Highest Occupied Molecular Orbital en anglais)

HTL : Couche transportrice de trous (abréviation de Hole Transporting Layer)

IPA : isopropanol (ou *tert*-butanol)

Ir(mppy)₃ : tris[2-(*p*-tolyl)pyridine]iridium (III)

LUMO : Orbitale moléculaire basse vacante (Lowest Unoccupied Molecular Orbital en anglais)

m-MTDATA : 4,4',4''-tris[phenyl(*m*-tolyl)amino]triphenylamine

NBS : N-Bromosuccinimide

NPB : N,N'-bis(naphtalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)benzidine

OLED : Diode électroluminescente organique

OPPI : Nom commercial de l'hexafluoroantimonoate de 4-octyloxydiphényl-iodonium

OXD-7 : 1,3-bis[2-*tert*-butylphenyl]-1,3,4-oxadiazole-5-yl]benzene

Pd : Palladium

PEDOT-PSS : Poly(stirène sulphonate) de poly(3,4-éthylènedioxythiophène)

P3HT : Poly(3-hexylthiophène)

Poly-TPD : Poly(4-butylphenyl-dihphenyl-amine)

PPV : Poly(*p*-phenylene vinylène)

Pt : Platine

PVK : Nom commercial du poly(N-vinylcarbazole)

QUAD : Nom commercial de la N,N'-bis(4-(6-((3-éthoxyoxétan-3-yl)méthoxy)-hexyloxy)phényl)-N,N'-bis(4-méthoxyphényl)biphényl-4,4'-diamine

SNPB (ou spiro-NPB) : N,N-bis(naphtalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-2,7-diamino-9,9-spirobifluorene

SPP01 : oxyde de 9,9-spirobifluorène-2-yl-diphénylphosphine

STTB (ou spiro-TTB) : 2,2',7,7'-tetra(N,N-di-*p*-tolyl)amino-9,9-spirobifluorene

TBA : tri(biphényl-4-yl)amine

TBAF : fluorure de *t*-butylammonium

TBDMS- : Fonction *tert*-butyldiméthylsilyl-

TBDMSCl : Chlorure de tert-butyldiméthylsilane

TCSPC : Comptage de photons unique corrélé dans le temps (Time-Correlated Single-Photon Counting en anglais)

TCTA : tris(4-carbazol-9-ylphenyl)amine

THF : Tétrahydrofurane

TPBI : 2,2',2''-(1,3,5-benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-*H*-benzimidazole)

TPO : oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyl-diphénylphosphine

TRZ2 : 2,4,6-tricarbazolo-1,3,5-triazine

Introduction générale

Depuis quelques années, la technologie des diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) s'impose de plus en plus dans le marché de l'affichage. Encore très marginaux en 2010, les écrans réalisés à partir de dispositifs OLEDs représentent maintenant un marché de plusieurs centaines de millions d'euros. De très nombreux produits commerciaux, des téléphones portables (Galaxy S® de Samsung) aux montres connectées (Apple Watch®), utilisent désormais des écrans AMOLED (pour Active Matrix OLED, écrans constitués d'OLEDs réalisées sur une matrice active de type TFT pour l'adressage des pixels) de petite taille. Les premiers écrans de grandes dimensions (dalles) utilisant cette technologie ont également fait leur apparition sur le marché en 2014 (télévisions AMOLED des sociétés Samsung et LG). Néanmoins, leur distribution est fortement ralentie par un prix d'achat encore trop élevé (plusieurs milliers d'euros), principalement dû aux coûts de fabrication très importants provoqués par un trop grand nombre de « dalles » mises au rebut. Samsung s'est ainsi retiré du marché des téléviseurs AMOLED après seulement quelques mois de commercialisation de son écran courbe KN55S9C ¹.

Ce coût de fabrication est d'autant plus handicapant dans le domaine de l'éclairage où des appareils utilisant d'autres technologies (ampoules fluo-compactes, LEDs,...) sont disponibles sur le marché pour seulement quelques dizaines d'euros. Quelques tentatives de commercialisation de systèmes d'éclairages OLED ont néanmoins vu le jour, notamment par les sociétés Osram, Philips, LG, Astron Fiamm ou encore Blackbody mais restent cantonnées à la communauté des designers contemporains.

Même si la technologie OLED semble avoir atteint une certaine maturité et devient prépondérante dans le domaine des afficheurs de petites dimensions, la diminution des coûts de fabrication permettrait de rendre compétitifs des appareils bénéficiant des nombreux avantages des OLEDs, que sont leur excellent indice de rendu des couleurs, leur performances électriques élevées, ou encore leur grande flexibilité.

D'autres problèmes inhérents aux OLEDs constituent également des défis à relever. Par exemple, le vieillissement rapide des couches organiques et notamment de leurs interfaces lors du fonctionnement du dispositif limite fortement leurs temps de vie, très inférieurs à ceux des LEDs par exemple. L'incorporation de matériaux ambipolaires pourrait permettre d'améliorer les conductivités des trous et des électrons au sein des couches organiques et donc de limiter l'accumulation des charges électriques aux interfaces, principale responsable de ce vieillissement.

L'utilisation de complexes organométalliques phosphorescents en tant que matériaux émissifs permet d'atteindre des efficacités élevées (de l'ordre de la centaine de lumens par watt), supérieures à ce qui peut être obtenu avec des émetteurs fluorescents. Mais les composés phosphorescents ont pour inconvénient de présenter une saturation, voire une diminution de la luminosité à partir d'une certaine densité de courant, due à la longueur des temps de vie des états excités. Ceci empêche la fabrication d'OLEDs à très hautes luminances.

La quasi-totalité des OLEDs réalisées à l'heure actuelle utilise l'évaporation sous vide comme principale technique de dépôt en couche mince. Malgré ses performances élevées, cette technique s'avère difficile à implémenter sur de grandes surfaces et nécessite un investissement important pour l'installation de lignes de production adaptées. A titre d'exemple, la société Samsung a investi 2 milliards d'euros dans la production d'écrans pour téléphones Samsung Galaxy® au premier trimestre 2015 ². La technique d'évaporation sous vide entraîne également

une perte importante de matières premières due à un dépôt non localisé et diffusant sur des zones non désirées (masques métalliques, bâti d'évaporation, etc...).

Des alternatives, fondées sur des dépôts en solution, suscitent actuellement un très grand intérêt en raison de coûts annoncés deux fois plus faibles que ceux générés par la technique d'évaporation³ : le dépôt à la tournette ou l'impression jet d'encre par exemple. Une solution de molécules est simplement déposée sur un substrat, formant un film mince après évaporation du solvant organique ou aqueux. Cette amélioration rendrait les écrans AMOLED non seulement moins chers, mais également plus compétitifs que les écrans LCD de mêmes dimensions. C'est dans cette optique que des sociétés comme Kateeva et Samsung travaillent actuellement pour mettre au point des imprimantes jet d'encre de grande précision et compatible avec des substrats de très grandes dimensions⁴.

L'adoption de ces nouvelles techniques de dépôt nécessite néanmoins de développer de nouvelles molécules. En effet, les matériaux actuellement utilisés au sein des OLEDs réalisées par évaporation sous vide sont très souvent inadaptés au dépôt par voie liquide du fait d'une solubilité trop faible ou d'un caractère filmogène limité. C'est pourquoi la synthèse de nouveaux matériaux organiques électro- et photoactifs présentant un caractère amorphe, une bonne solubilité et des performances électriques/lumineuses élevées, fait actuellement l'objet de nombreuses recherches.

Une autre problématique importante à adresser avant l'industrialisation de systèmes à base d'OLEDs entièrement réalisées par voie liquide est liée à l'insolubilité des couches minces vis-à-vis des dépôts ultérieurs. En effet, il est indispensable que les couches inférieures ne soient pas altérées par le dépôt des couches supérieures. Deux approches sont principalement adoptées : l'utilisation de solvants orthogonaux et la polymérisation en film mince. Dans le premier cas, les dépôts successifs emploient des solvants ne risquant pas de solubiliser le matériau de la couche précédemment déposée. Dans le second cas, la couche mince déposée est réticulée juste après séchage, provoquant son insolubilité et autorisant le dépôt d'une nouvelle couche, sans risquer une altération.

C'est dans ce contexte de fabrication de couches minces émissives insolubles par polymérisation et notamment par photopolymérisation que sont réalisés ces travaux de thèse. Les objectifs poursuivis portent sur la synthèse et la caractérisation de matériaux fluorescents photopolymérisables ainsi que sur leur incorporation dans des dispositifs OLEDs obtenus par voie liquide.

Le premier chapitre s'attache à décrire les structures-types et le fonctionnement schématique de dispositifs OLEDs avant de présenter les différentes familles de matériaux électro- et photoactifs, couramment utilisées. Il s'agit également de présenter les techniques de dépôt en couche mince et les matériaux photopolymérisables associés, intégrés au sein de dispositifs électroluminescents.

Le second chapitre est consacré à la description des molécules émissives synthétisées en exposant leur stratégie de synthèse et de leurs propriétés structurales, photophysiques et électrochimiques aussi bien en solution que sous forme de films minces.

Le troisième chapitre aborde plus avant la problématique de la photopolymérisation de composés fluorescents en film mince. Les systèmes de photo-amorçage considérés sont

présentés ainsi que l'influence des différents paramètres mis en jeu pour aboutir à des performances élevées en termes d'épaisseur et de fluorescence résiduelles.

Le quatrième et dernier chapitre valorise les études de photopolymérisation menées grâce à la réalisation de motifs fluorescents par photolithographie et la fabrication d'OLEDs par voie liquide. L'optimisation des conditions de dépôt par impression jet d'encre de matériaux composés de petites molécules photoréliculables fait également l'objet de premières études exploratoires.

Enfin, il s'agira de conclure sur les travaux réalisés et d'ouvrir quelques perspectives en termes d'éventuelles améliorations des performances des OLEDs obtenus avec ces systèmes émissifs ainsi qu'en termes d'applications éventuelles de ces matériaux.

Chapitre 1 :

Bibliographie et état de l'art

1.1. Introduction	23
1.2. OLEDs : généralités	24
1.2.1. Structure et fonctionnement d'une OLED	24
1.2.1.1. Définition	24
1.2.1.2. Historique	25
1.2.1.3. Principe de fonctionnement.....	26
1.2.1.4. Métrologie	28
1.2.1.5. Structure <i>bottom-emission</i>	29
1.2.1.6. Structure <i>top-emission</i>	32
1.2.2. Caractéristiques des différentes couches.....	33
1.2.2.1. Matériaux transporteurs de charges positives et/ou bloqueurs d'électrons..	34
1.2.2.2. Matériaux transporteurs d'électrons et/ou bloqueurs de charges positives..	35
1.2.2.3. Matériaux électroluminescents	37
1.3. Principaux matériaux émissifs utilisés dans les OLEDs	38
1.3.1. Polymères π -conjugués	38
1.3.1.1. Introduction.....	38
1.3.1.2. Inconvénients.....	39
1.3.2. Petites molécules.....	40
1.3.2.1. Introduction.....	40
1.3.2.2. Composés fluorescents.....	40
1.3.2.3. Composés phosphorescents.....	45
1.3.2.4. Composés à fluorescence retardée.....	49
1.4. Méthodes de dépôt.....	51
1.4.1. Evaporation sous vide.....	51
1.4.2. Dépôt à la tournette	53
1.4.3. Dépôt par jet d'encre	54
1.5. Photopolymérisation en couche mince	61
1.5.1. Principe de la photopolymérisation.....	61
1.5.1.1. Introduction.....	61
1.5.1.2. Réaction de polymérisation radicalaire	63
1.5.1.3. Réaction de polymérisation cationique.....	64
1.5.2. Utilisation de matériaux photopolymérisables au sein de structures OLEDs	65
1.5.2.1. Polymères réticulés	66
1.5.2.2. Petites molécules photopolymérisables en tant que HTL	67
1.5.2.3. Petites molécules photopolymérisables en tant que EML.....	69
1.6. Conclusion.....	71

1.1. Introduction

Le but majeur de ces travaux de thèse porte sur la synthèse de nouveaux composés fluorescents photopolymérisables pour la fabrication par voie liquide de couches émissives au sein de dispositifs électroluminescents organiques (OLEDs). Afin de présenter la démarche adoptée, ce premier chapitre se concentre sur la description des divers domaines considérés au cours des études interdisciplinaires réalisées.

La première partie précise les principes de fonctionnement et les grands types d'architecture des diodes électroluminescentes organiques. Elle s'accompagne d'une présentation (non exhaustive) des matériaux les plus communément utilisés au travers d'un prisme structure-propriété.

Ces travaux de thèse s'intéressant plus particulièrement à la mise au point de matériaux émissifs, la seconde partie détaille plus avant les différentes catégories de matériaux émissifs utilisés au sein de diodes électroluminescentes. Il s'agit d'aborder les polymères émissifs, historiquement incorporés au sein de dispositifs OLEDs, et de mettre en relief leurs principales caractéristiques avant de s'intéresser aux familles des petites molécules émissives, désormais très répandues dans la littérature.

Afin de réaliser des dispositifs OLEDs constitués d'un empilement de couches organiques, différentes techniques de dépôt en couche mince peuvent être utilisées. La troisième partie de ce chapitre s'attache à présenter l'état de l'art de ces techniques aussi bien à l'échelle du laboratoire qu'à l'échelle semi-industrielle/industrielle.

Les matériaux visés lors de ces travaux de thèse doivent pouvoir polymériser en couche mince afin de devenir insolubles vis-à-vis de dépôts ultérieurs. C'est pourquoi la quatrième et dernière partie de ce chapitre introductif aborde plus particulièrement la photopolymérisation en couche mince et ses mécanismes. Elle se conclue par un état de l'art sur les molécules photopolymérisables utilisées au sein de dispositifs OLEDs.

1.2. OLEDs : généralités

Une diode électroluminescente organique (communément abrégée sous son acronyme anglo-saxon OLED pour Organic Light-Emitting Diode) est un dipôle électrique passif composé de semi-conducteurs organiques (polymères ou petites molécules) et émettant de la lumière sous l'application d'une différence de potentiel. Le principe de fonctionnement, les différentes architectures possibles et les matériaux nécessaires à la réalisation d'un dispositif performant sont décrits tour à tour.

1.2.1. Structure et fonctionnement d'une OLED

1.2.1.1. Définition

Une diode électroluminescente organique est généralement composée d'un empilement de différentes couches minces à base de semi-conducteurs organiques, pris en sandwich entre deux électrodes métalliques dont au moins l'une est transparente pour laisser passer la lumière (figure 1.1).

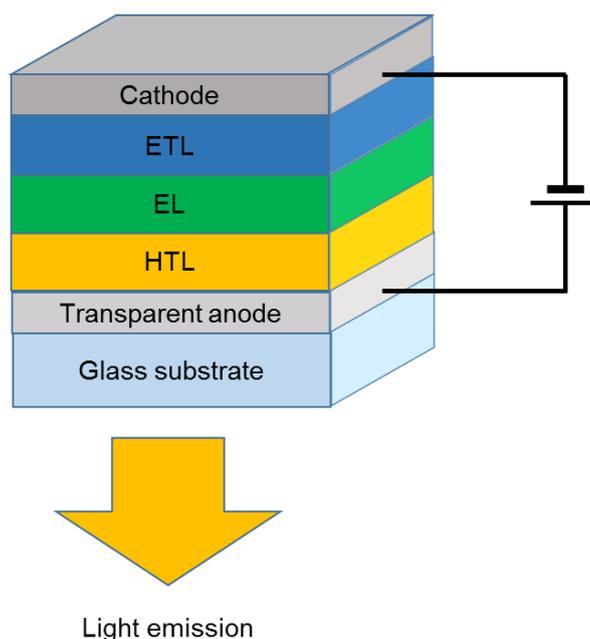


Figure 1.1 : Schéma de principe d'une OLED (dans le cas d'une structure *bottom-emission*).

Sur la figure ci-dessus, l'électrode inférieure correspond à l'anode, et l'électrode supérieure correspond à la cathode. Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée entre ces deux films métalliques, il se produit un déplacement de charges électriques au sein des matériaux organiques dotés de systèmes de liaisons π délocalisables. Lorsque les charges électriques négatives (sous forme d'électrons en provenance de la cathode) et positives (sous forme de lacunes électroniques en provenance de l'anode) se recombinent au sein de la couche émissive

(qui possède des propriétés de photoluminescence), il se forme une paire neutre électron-trou, appelée exciton. Celle-ci s'annihile alors rapidement par recombinaison des charges et émet un photon dont l'énergie dépend de la nature du matériau émissif employé.

Les couches minces organiques constituant une OLED peuvent être classées en quatre grandes catégories en fonction de leurs propriétés électroniques :

- Les couches injectrices de trous (HIL pour Hole Injection Layer) ou d'électrons (EIL pour Electron Injection Layer) ;
- Les couches transportrices de trous (HTL pour Hole Transporting Layer) ou d'électrons (ETL pour Electron Transporting Layer) ;
- Les couches émissives (EL pour Emissive Layer) ;
- Les couches bloqueuses de trous (HBL pour Hole Blocking Layer) ou d'électrons (EBL pour Electron Blocking Layer).

Les propriétés désirées pour chacune de ces catégories sont détaillées plus avant dans la section 1.2.2.

1.2.1.2. Historique

L'électroluminescence de composés organiques a été mise en évidence pour la première fois par Bernanose *et al.* dans les années 1950⁵. L'émission de lumière par un composé fluorescent (acridine orange) avait en effet été observée en film de cellulose dopé, alors soumis à un courant alternatif de très haute tension. Par la suite, Pope *et al.* ont mis en évidence l'électroluminescence de cristaux d'anthracène sous courant continu⁶. Les tensions requises étaient toutefois très élevées (2 000 V) et la quantité de lumière émise trop faible pour envisager des applications pratiques. Il faut attendre la fin des années 1970 et la découverte des premiers polymères de conductivité électrique élevée^{7,8} pour voir apparaître le concept d'électronique organique et envisager la réalisation de dispositifs électroluminescents efficaces.

La structure de la première OLED est ainsi publiée en 1987 par Tang *et al.*⁹. Ce dispositif est composé de seulement deux couches minces organiques, disposées entre une anode en oxyde mixte d'indium et d'étain (ITO) et d'une cathode en magnésium-argent (Mg:Ag). La couche injectrice de trous était constituée d'une diamine à faible potentiel d'oxydation et la couche injectrice d'électrons d'un complexe d'aluminium, le tris(8-hydroxyquinoléine) aluminium (III) (Alq₃) possédant de bonnes propriétés de transport des électrons et de fluorescence. Cette première OLED émettait une lumière verte avec une luminance maximale de 1 000 cd.m⁻² (à 8 V) et une efficacité électrique de 1,5 lm.W⁻¹ à 5,5 V.

Des études intensives des systèmes électroluminescents ont également été suscitées par une publication de Burroughes *et al.* en 1990¹⁰, qui rapportait la réalisation d'un système électroluminescent à partir d'une unique couche d'un polymère π -conjugué (PPV), déposée par voie liquide. Ces travaux ont aussi initié la recherche sur les PLED (pour Polymer Light Emitting Diode), consistant à réaliser des OLEDs à partir de polymères π -conjugués.

Bien que le développement des OLEDs se soit principalement focalisé sur une architecture monocouche dans un premier temps¹⁰, la fabrication de systèmes multicouches s'est rapidement imposée en raison de l'amélioration des performances électriques et de l'obtention d'efficacités bien supérieures^{11,12}.

1.2.1.3. Principe de fonctionnement

Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée à une OLED, il se produit un mouvement de charges au sein des couches organiques. Les charges négatives se présentent sous la forme d'électrons présents dans les orbitales moléculaires les plus basses vacantes (notées LUMO pour Lowest Unoccupied Molecular Orbital) des composés organiques et les trous correspondent à des lacunes électroniques au sein des orbitales moléculaires les plus hautes occupées (notées HOMO pour Highest Occupied Molecular Orbital). Ces charges peuvent se déplacer à travers le matériau selon deux principaux mécanismes :

- par délocalisation locale le long des chaînes π -conjugués (principalement dans le cas de polymères semi-conducteurs, possédant des systèmes π -conjugués très étendus) ;
- par saut de molécule en molécule sous la forme d'un polaron (quasi-particule constituée d'une charge localisée et d'un champ de polarisation associé)¹³.

Ceci constitue une différence notable par rapport aux semi-conducteurs inorganiques : si les charges sont délocalisées dans le cas de matériaux inorganiques, elles sont localisées et de nature ponctuelle pour les matériaux organiques.

Dans le cas de systèmes multicouches, ces charges doivent se déplacer au sein d'un matériau, mais également passer d'un matériau à l'autre. Afin de favoriser ce transfert, il est indispensable que les orbitales moléculaires correspondant à ces deux matériaux se recouvrent et possèdent des niveaux énergétiques proches, de façon à minimiser l'énergie nécessaire à ce transfert (Figure 1.2).

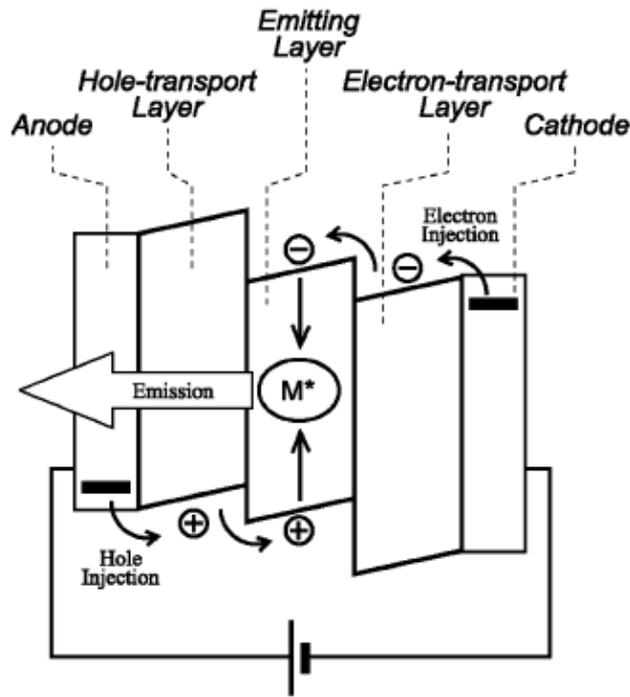


Figure 1.2 : Diagramme des niveaux énergétiques des matériaux-types constituant une OLED à trois couches organiques et migrations des charges au sein du dispositif en fonctionnement ¹⁴.

L'intérêt d'incorporer plusieurs couches organiques est double : l'utilisation de matériaux intermédiaires transporteurs de charges permet à la fois de diminuer les transitions énergétiques entre les différentes couches mais également d'ajuster la zone de recombinaison des électrons et des lacunes électroniques ¹⁴. Il est aussi possible d'utiliser des matériaux bloquant certaines charges (électrons ou trous) de façon à les confiner au sein de la couche émissive et éviter les pertes d'émission par perte des charges ne se recombinant pas ou se recombinant dans des couches inappropriées.

Une fois les électrons et les trous injectés au sein de la couche émissive, ils vont se recombiner au niveau du matériau émissif de façon à former des excitons. Il en existe deux types : les excitons singulets (dont la multiplicité de spin est égale à 1), et les excitons triplets (dont la multiplicité de spin est égale à 3) (Figure 1.3). Cette recombinaison s'accompagne statistiquement de 25 % d'états singulets et 75% d'états triplets ¹⁵. L'exciton singulet peut être considéré comme une molécule à l'état excité S_1 et l'exciton triplet comme une molécule à l'état excité T_1 .

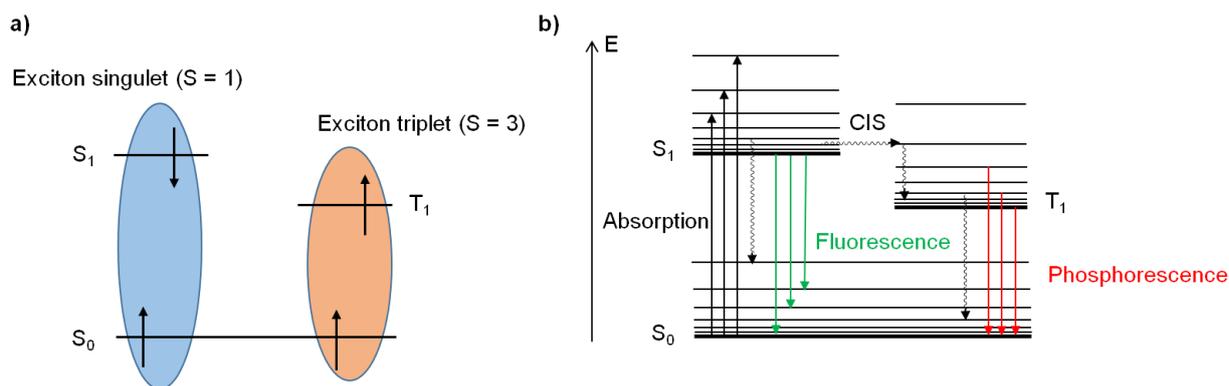


Figure 1.3 : **a)** Représentation d'un exciton singulet (à gauche) et d'un exciton triplet (à droite). **b)** Diagramme de Perrin-Jablonski représentant l'état fondamental (S_0), le premier état excité singulet (S_1), et l'état excité triplet (T_1). Les flèches droites noires correspondent au processus d'absorption, les flèches vertes au processus de fluorescence (émission de photons par une transition radiative S_1-S_0), les flèches rouges au processus de phosphorescence (émission de photons par une transition radiative T_1-S_0) et les flèches ondulées correspondent à des transitions non radiatives.

Les molécules excitées finissent par relaxer vers leur état fondamental S_0 de manière non radiative ou radiative (Figure 1.3). La transition radiative S_1-S_0 correspond à un phénomène de fluorescence alors que la transition radiative T_1-S_0 correspond à un phénomène de phosphorescence. L'énergie des photons émis ainsi que l'intensité de la transition dépendent principalement du composé utilisé (voir section 1.3).

L'émission se déroulant au sein de la couche émissive, il est nécessaire de collecter les photons à l'extérieur du dispositif pour bénéficier de la lumière générée par voie électrique. Pour cela, l'utilisation d'au moins une électrode transparente est indispensable afin de laisser la lumière traverser. Il peut s'agir de l'électrode inférieure accolée au substrat, ou de l'électrode supérieure à l'opposé du substrat. On parle d'une structure de type *bottom-emission* dans le premier cas et d'une structure de type *top-emission* dans le second. Les caractéristiques de ces deux architectures sont détaillées dans les sections 1.2.1.5 et 1.2.1.6.

1.2.1.4. Métrie

Plusieurs données permettent de caractériser les performances d'un dispositif OLED.

La première d'entre elles est la courbe densité de courant – tension : elle permet de juger la qualité de la migration des charges au sein du système. La densité de courant s'exprime en milliampère par centimètre carré ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) et la tension en Volt (V). Il est possible d'y observer une tension de seuil, correspondant à la tension à partir de laquelle le dispositif devient conducteur.

Le second paramètre est la luminance L du dispositif, exprimée en candela par mètre carré ($\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$), correspondant à la lumière émise par une OLED par unité de surface. Cette valeur dépend bien évidemment de la densité de courant. On considère généralement qu'une OLED

utilisable en tant que pixel dans un afficheur standard doit présenter une luminance de l'ordre de 200-500 cd.m⁻², mais des luminances bien plus élevées sont attendues pour des applications dans l'éclairage (2 000 cd.m⁻² minimum pour un éclairage d'ambiance).

Ces deux premières données permettent de calculer l'efficacité électrique ρ_P , exprimée en candela par ampère (cd.A⁻¹). Il s'agit du rapport de la luminance sur la densité de courant et représente la quantité de lumière émise par unité de courant consommée.

L'efficacité lumineuse η d'une OLED peut également être calculée et s'exprime en lumen par watt (lm.W⁻¹). Les OLEDs pouvant être considérées comme des sources lumineuses lambertiennes, on peut aisément calculer cette donnée par la relation suivante :

$$\eta = \frac{\rho_P \cdot \pi}{V} \quad (1)$$

avec η l'efficacité lumineuse en lm.W⁻¹, ρ_P l'efficacité électrique en cd.A⁻¹ et V la tension en V.

A titre de comparaison, les ampoules à incandescence ont généralement une efficacité de 15 lm.W⁻¹, les tubes fluorescents une efficacité de l'ordre de 60 lm.W⁻¹ et les LED commerciales atteignent 80 lm.W⁻¹. Le record d'efficacité lumineuse pour des OLEDs est de 128 lm.W⁻¹ ¹⁶.

L'efficacité d'une OLED peut encore être exprimée par le rendement quantique externe (EQE), exprimé en %. Il est défini comme étant le rapport du nombre de photons détectés à l'extérieur de l'OLED sur le nombre d'électrons injectés dans le dispositif ¹⁷.

Divers autres paramètres peuvent également être mesurés, tels que les coordonnées CIE de l'OLED, permettant de quantifier la couleur d'émission, l'indice de rendu des couleurs permettant de quantifier la faculté de l'OLED à restituer la couleur des objets éclairés, etc...

1.2.1.5. Structure *bottom-emission*

L'architecture *bottom-emission* fut à la fois la première envisagée et la plus simple à mettre en œuvre. Elle était déjà utilisée pour les premières OLEDs ^{9,10}, et reste encore la plus populaire ^{18,19}.

Dans ce type d'architecture, la lumière émise par le dispositif est extraite au niveau du substrat (par l'électrode inférieure) (figure 1.4). Il s'agit la plupart du temps d'un substrat en verre, bien qu'il existe également quelques exemples faisant appel à un polymère transparent (comme le polynaphtalate d'éthylène ou le polytéréphtalate d'éthylène par exemple), recouvert d'une couche mince d'ITO (de l'ordre de 100 nm), oxyde métallique possédant la caractéristique d'être à la fois transparent dans le visible et conducteur électrique ²⁰.

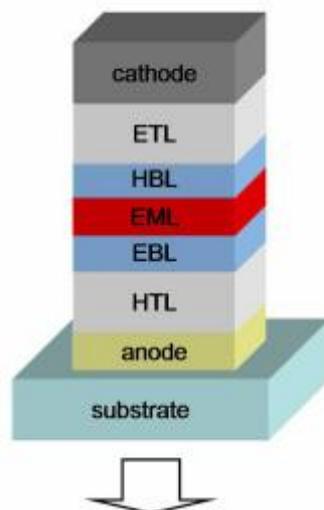


Figure 1.4 : Schéma d'une OLED *bottom-emission*. La structure présentée ici est composée d'un substrat et d'une anode transparente, d'un empilement de cinq couches organiques (HTL pour la couche transportrice de trous, EBL pour la couche bloqueuse d'électrons, EML pour la couche émissive, HBL pour la couche bloqueuse de trous, ETL pour la couche transportrice d'électrons) et d'une cathode opaque ²¹.

Le principal avantage de ce type d'approche est sa simplicité. En effet, l'OLED peut être directement déposée sur le substrat, sans considération de l'épaisseur totale du dispositif : dans le cas d'une électrode transparente en ITO, le phénomène de cavité optique de Fabry-Perot est relativement faible bien que non négligeable.

Cette structure possède toutefois l'inconvénient majeur d'un faible nombre de substrats alternatifs au couple verre-ITO. Il est donc très difficile d'inclure un système électronique en son sein (comme une matrice active pour l'adressage des pixels par exemple).

L'utilisation d'un substrat en verre pose également un autre problème : son indice de réfraction est d'environ 1,5 alors que ceux des couches organiques sont généralement proches de 1,7. Les rayons émis lors du fonctionnement de l'OLED traversent donc trois milieux optiques (couches organiques, verre et air) d'indice de réfraction décroissant. La réfraction d'un faisceau est décrite par la loi de Snell-Descartes, selon l'équation suivante :

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (2)$$

avec n_i indice de réfraction du milieu i traversé par le faisceau lumineux, et θ_i angle entre le plan d'incidence et le plan de propagation du faisceau lumineux.

Considérons un faisceau lumineux traversant une couche organique uniforme et atteignant le dioptré séparant la couche organique du substrat en verre (Figure 1.5).

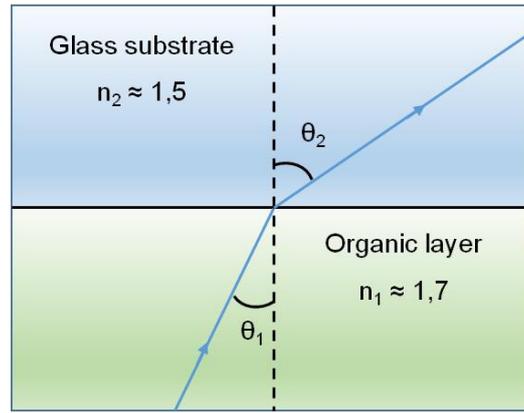


Figure 1.5 : Représentation d'une interface couche organique (en vert) - substrat en verre (en bleu). Le trait bleu correspond à un faisceau de lumière traversant le dispositif.

Au niveau de ce dioptre, on a n_1 qui est supérieur à n_2 . On en déduit donc :

$$\theta_2 > \theta_1 \quad (3)$$

L'angle réfracté est alors plus grand que l'angle incident au niveau de ce dioptre. Lorsque θ_2 est égal ou supérieur à 90° , la lumière émise ne peut traverser le substrat de verre et reste confinée au niveau du dispositif. L'angle critique θ_c correspondant à l'angle incident maximal permettant à la lumière d'être extraite peut alors être calculé de la façon suivante :

$$n_1 \sin \theta_c = n_2 \sin \left(\frac{\pi}{2} \right) \quad (4)$$

$$\theta_c = \sin^{-1} \left(\frac{n_2}{n_1} \right) \quad (5)$$

En considérant les indices de réfraction n_1 et n_2 précédemment définis, on en déduit que l'angle critique est d'environ 60° pour l'interface couche organique-verre et 42° pour l'interface verre-air. En calculant l'angle solide Ω_c associé à cet angle critique (correspondant à un cône de révolution d'angle $2\theta_c$) et en le divisant par l'angle solide de demi-espace Ω (correspondant à une demi-sphère), on obtient le rapport suivant :

$$\frac{\Omega_c}{\Omega} = \frac{2\pi \cdot (1 - \cos \theta_c)}{2\pi \cdot (1 - \cos \left(\frac{\pi}{2} \right))} \quad (6)$$

$$\frac{\Omega_c}{\Omega} = 1 - \cos \theta_c \quad (7)$$

Dans le cas de l'interface verre-air, on trouve un rapport entre ces angles solide de 0,25. En supposant une émission de lumière ponctuelle au sein de la couche organique et uniforme vis-à-

vis du demi-espace, ce rapport correspond à la proportion de lumière émise pouvant être extraite du dispositif. Dans le cas considéré, seulement 25 % de cette émission peut être extraite^{22,23}. C'est pourquoi l'approche consistant à utiliser un substrat opaque et une cathode transparente a été envisagée afin de s'affranchir de ces pertes par guidage de l'onde lumineuse.

1.2.1.6. Structure *top-emission*

Dans le cas d'un dispositif *top-emission*, l'anode et le substrat sont opaques alors que la cathode est transparente (ou plutôt semi-transparente) (Figure 1.6). Ceci permet d'inclure des structures complexes au sein du substrat comme une matrice active, pour l'adressage des pixels d'un afficheur par exemple.

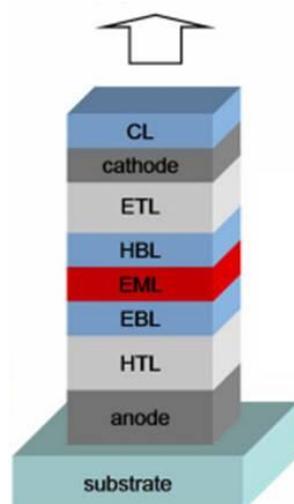


Figure 1.6 : Schéma d'une OLED *top-emission*. La structure présentée ici est composée d'un substrat et d'une anode réfléchissante, d'un empilement de cinq couches organiques (HTL pour la couche transportrice de trous, EBL pour la couche bloqueuse d'électrons, EML pour la couche émissive, HBL pour la couche bloqueuse de trous, ETL pour la couche transportrice d'électrons) et d'une cathode semi-transparente²¹.

Les premières constructions de structure *top-emission* utilisaient une très fine couche d'un alliage Mg:Ag surmontée d'un film mince en ITO²⁴. Leurs performances étaient très faibles, principalement à cause de la dégradation des couches organiques provoquée par le dépôt d'ITO par pulvérisation cathodique. De meilleurs rendements ont été obtenus après optimisation des conditions de dépôt de l'ITO, mais les performances (inférieures à 2,5 cd.A⁻¹) restaient très inférieures à celles observées pour des structures *bottom-emission*²⁵.

Des recherches complémentaires ont démontré que l'utilisation d'une très fine couche d'un métal alcalin ou alcalino-terreux associée à une fine couche métallique surmontée d'un diélectrique permettait d'obtenir des performances identiques voire supérieures à celles observées pour des architectures *bottom-emission* équivalentes^{26,27}. Le métal alcalin (ou

alcalino-terreux) sert à modifier le travail de sortie de l'électrode, la couche métallique à conduire les charges (sa fine épaisseur permettant de la rendre semi-transparente) et la couche de diélectrique permet d'optimiser la cavité optique du système. Il est à noter que le métal alcalin n'est pas toujours indispensable pour obtenir des performances élevées ²⁸.

Bien que les phénomènes de guide d'onde soient diminués par l'absence de substrat en verre, il existe un autre phénomène physique pouvant entraîner une importante perte de l'émission. En effet, la cathode généralement utilisée (constituée d'une ou de plusieurs fine(s) couche(s) métallique(s)) n'est pas totalement transparente, mais semi-transparente. Les électrodes du système peuvent donc être assimilées à deux miroirs parallèles, séparés par une cavité optique d'indice optique n . Nous sommes donc dans les conditions d'un interféromètre de Fabry-Perot ²¹. Ce dernier provoque un effet de filtre interférentiel qui peut être exprimé selon l'équation (8)²¹ suivante :

$$I(\lambda, \theta) = \frac{T_t \left[1 + R_b + 2\sqrt{R_b} \cdot \cos \left(-\phi_b + \frac{4\pi n z \cdot \cos(\theta_{org,EML})}{\lambda} \right) \right]}{(1 - \sqrt{R_b R_t})^2 + 4\sqrt{R_b R_t} \cdot \sin^2 \left(\frac{\Delta\phi}{2} \right)} I_0(\lambda) \quad (8)$$

où $I(\lambda, \theta)$ est l'intensité lumineuse extraite du dispositif, dépendant de la longueur d'onde λ et de l'angle d'émission θ , T et R sont la transmittance et la réflectance respectivement de l'électrode supérieure (t) et de l'électrode inférieure (b), ϕ_b est le déphasage à l'électrode inférieure, ϕ_t est le déphasage à l'électrode supérieure, z la distance entre le point d'émission et l'électrode inférieure, $I_0(\lambda)$ l'intensité d'émission de l'émetteur et $\Delta\phi$ la différence de phase donnée par la relation :

$$\Delta\phi = -\phi_b - \phi_t + \sum_i \frac{4\pi n_i d_i \cdot \cos(\theta_{org,i})}{\lambda} \quad (9)$$

avec n_i l'indice de réfraction et d_i l'épaisseur de la couche i .

Il convient donc de modéliser la structure OLED *top-emission* par un logiciel de simulation afin d'optimiser l'effet de cavité en fonction du spectre d'émission de l'émetteur utilisé. Par exemple, Hofmann *et al* rapportent la fabrication d'une OLED *top-emission* émettant dans le rouge avec un rendement quantique externe atteignant 29 % ²⁹. Il est également possible d'obtenir des OLEDs *top-emission* émettant de la lumière blanche avec de bonnes performances (13,3 lm.W⁻¹) ³⁰, même si ce type d'architecture n'est pas adapté à l'extraction d'un spectre large fréquence.

1.2.2. Caractéristiques des différentes couches

Il convient maintenant de présenter plus avant les caractéristiques des différentes couches organiques utilisées au sein de l'empilement organique, qu'il s'agisse de structures *bottom-* ou *top-emission*. En effet, une diode électroluminescente organique est composée d'un empilement plus ou moins complexe de plusieurs matériaux organiques. Afin de favoriser le transport des charges au sein de la structure et la recombinaison radiative de la paire électron-trou au sein de la couche émissive, il est nécessaire d'optimiser la structure et la position de trois grandes catégories de matériaux : les transporteurs de trous (et/ou bloqueurs de trous), les matériaux

transporteurs d'électrons (et/ou bloqueurs de trous), et les matériaux électroluminescents. Chacun de ces matériaux est décrit dans les sections suivantes. Il faut toutefois préciser que ce classement est relativement arbitraire, nombre de composés appartenant à plusieurs catégories. Par exemple, le complexe métallique **Alq₃** (Figure 1.8) est à la fois un bon transporteur d'électrons (avec une mobilité de l'ordre de $5.10^{-5} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$) et un composé électroluminescent (émettant dans le vert)³¹.

Ces catégories ont en commun certaines propriétés. En effet, un caractère amorphe est recherché pour tous ces matériaux. Ceci permet un contact uniforme entre les films organiques et les électrodes inorganiques. Par conséquent la structure moléculaire de ces composés ne doit pas être plane et/ou doit incorporer des groupes encombrants afin de prévenir tout effet de cristallisation indésirable, qui peut également inhiber les propriétés d'émission de la couche émissive.

Ces composés amorphes possèdent une température de transition vitreuse, correspondant à la température à laquelle le film passe d'un état vitreux à un état caoutchouteux. Cette température doit être à la fois suffisamment faible pour présenter un état amorphe relativement stable, et suffisamment élevée pour éviter une dégradation du dispositif provoquée par une augmentation de la malléabilité du film mince.

1.2.2.1. Matériaux transporteurs de charges positives et/ou bloqueurs d'électrons

Cette première catégorie correspond aux composés organiques proches de l'anode. Les films minces fabriqués ont pour rôle d'injecter les trous au sein des couches organiques et/ou de les transporter vers la couche émissive.

Afin de créer des lacunes électroniques au niveau de l'anode, les composés des couches organiques du côté de l'anode doivent être facilement oxydés (*i.e.* perdre un électron situé généralement dans leur HOMO), ce qui se traduit par une HOMO haute en énergie. La lacune électronique formée doit également pouvoir migrer au sein du matériau : il faut donc que l'oxydation de ce matériau soit réversible.

Certains matériaux transporteurs de trous jouent également le rôle de bloqueurs d'électrons afin de confiner les électrons dans la couche émissive. Pour posséder de telles propriétés, ils doivent être difficilement réductibles (*i.e.* le niveau énergétique de la LUMO est trop élevée pour que des électrons y soient promus).

Au fil du temps, de nombreux matériaux transporteur de trous ont été fabriqués et étudiés dans la littérature¹⁴. Ils possèdent généralement des unités triarylamines (**poly-TPD**, **m-MTDATA**, **TCTA**, **TBA**), carbazoles (**PVK**, **TCTA**, **CBP**), thiophènes (**PT**, **PEDOT-PSS**, **TTPA**), ou encore spirobifluorène (**STTB**, **SNPB**, **TDAF**) (Figure 1.7).

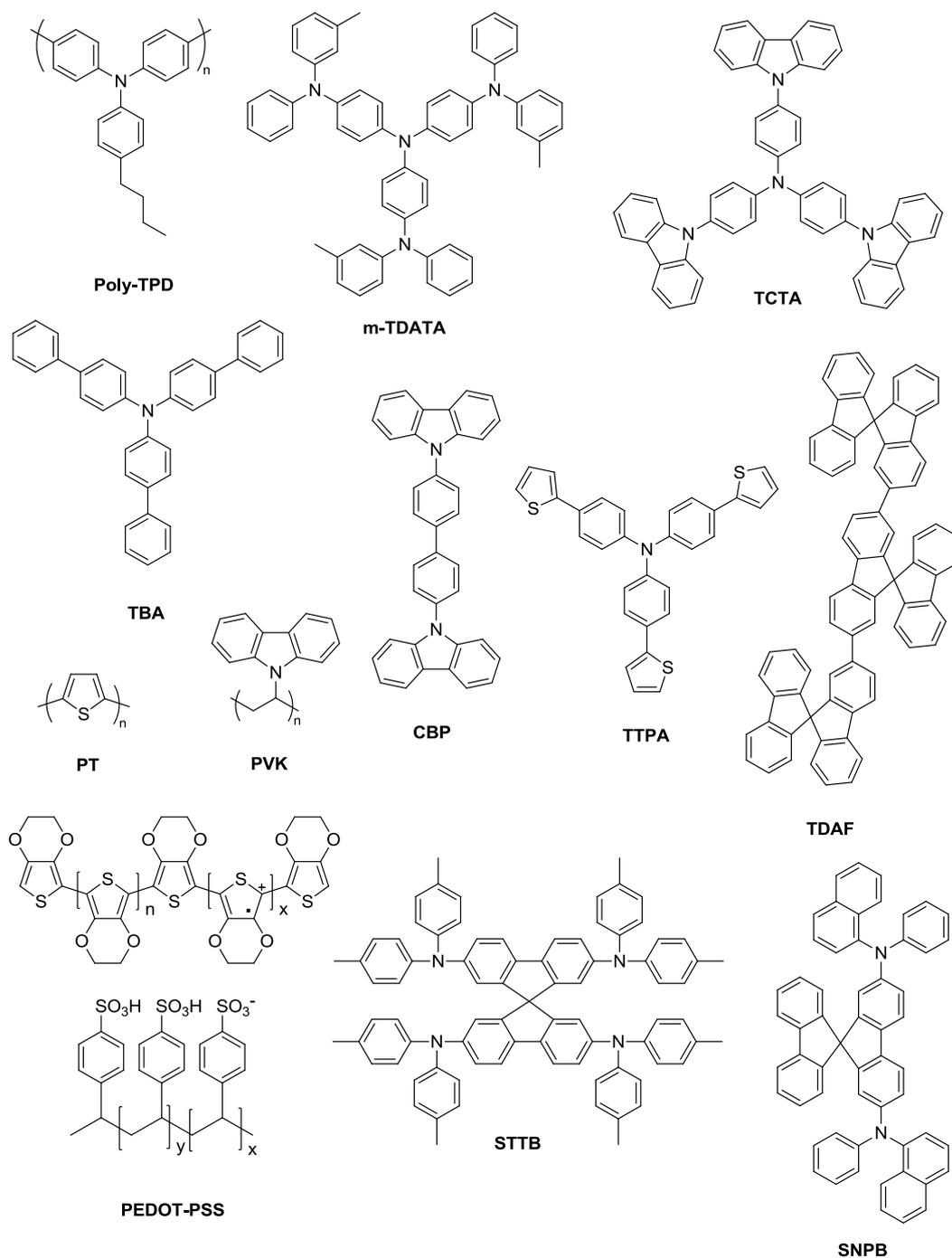


Figure 1.7 : Structures de quelques composés transporteurs de trous couramment utilisés au sein d'empilements OLEDs.

1.2.2.2. Matériaux transporteurs d'électrons et/ou bloqueurs de charges positives

Alors que des lacunes électroniques sont injectées depuis l'anode et migrent ensuite à travers les couches transportrices de trous, un processus analogue se produit au niveau de la cathode.

Des charges négatives sous forme d'électrons sont injectées depuis la cathode au sein de la couche injectrice d'électrons et/ou transportrice d'électrons. Les composés impliqués dans les couches doivent être aisément réduits (*i.e.* gagner un électron au sein de la LUMO), ce qui se traduit par un potentiel de réduction faible et une LUMO basse en énergie. La charge négative formée migre alors au sein du matériau par sauts de proche en proche à l'image de ce qui se produit dans les couches transportrice de trous. Il faut donc également que la réduction des composés constituant ce film soit réversible.

Les matériaux jouant le rôle de bloqueurs de trous possèdent également une HOMO particulièrement basse en énergie. De cette façon, l'oxydation du film est trop difficile et ne peut avoir lieu. Il n'y a pas de diffusion au sein de ce film des lacunes électroniques qui restent confinées dans la couche émissive.

De nombreux matériaux transporteurs d'électrons ont été étudiés dans la littérature (Figure 1.8) ^{14,32}. Ces molécules sont basées sur des motifs appauvris en électrons, comme des unités oxadiazole (**OXD-7**, **PBD**, **Polym1**), triazole (**TAZ**), triazine (**TRZ2**), phénanthroline (**BPhen**), pyridine (**Polym2**), benzobisthiazole (**PBZT**) ou encore benzimidazole (**TPBI**). Certains complexes de coordination, impliquant un centre métallique électro-déficient, peuvent également servir de transporteurs d'électrons, comme l'**Alq₃** par exemple.

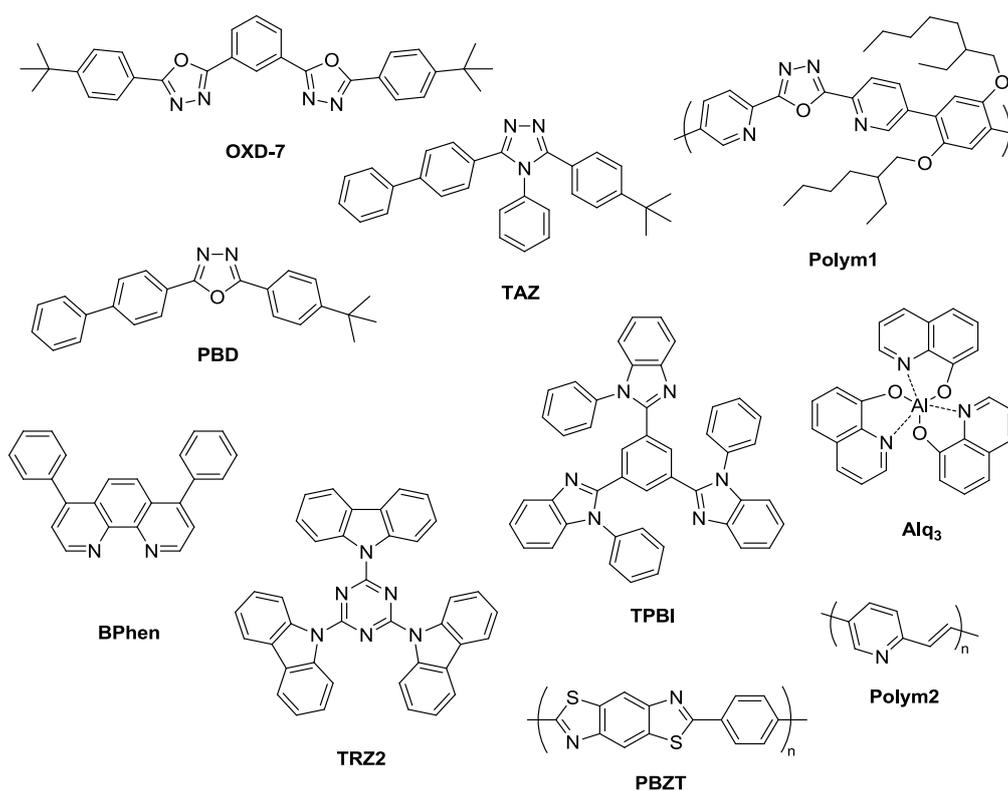


Figure 1.8 : Structures de quelques matériaux utilisés en tant que transporteurs d'électrons au sein de dispositifs OLEDs.

1.2.2.3. Matériaux électroluminescents

Une fois injecté dans la couche transportrice de trous à partir de l'anode et dans la couche transportrice d'électrons à partir de la cathode, les charges électriques migrent vers la couche émissive où elles sont appelées à se recombiner. Cette recombinaison donne lieu à la formation d'un exciton (paire électron-trou) qui s'annihile rapidement en émettant idéalement un photon.

Afin que la recombinaison soit radiative, le matériau doit impérativement être fluorescent ou phosphorescent à l'état solide avec un rendement quantique d'émission le plus élevé possible. Il est également préférable de disposer de matériaux présentant un grand déplacement de Stokes de leur émission afin de prévenir la réabsorption de la lumière émise au sein de la couche émissive.

Par ailleurs, pour gagner en efficacité de recombinaison, il est préférable que le matériau émissif présente des propriétés ambipolaires, lui permettant de conduire à la fois les lacunes électroniques et les électrons, et ainsi faciliter la formation des excitons^{33,34}.

Les différentes catégories de matériaux électroluminescents utilisées dans les OLEDs ainsi que leurs divers avantages et inconvénients sont décrits plus avant dans la section suivante.

1.3. Principaux matériaux émissifs utilisés dans les OLEDs

Les composés émissifs utilisés dans les OLEDs peuvent être classés en deux grandes familles : les polymères et les petites molécules. La première famille a été particulièrement étudiée dans les années 1990 avant d'être supplantée par la seconde famille, offrant à la fois des performances plus élevées et des technologies de mise en forme plus aisées.

1.3.1. Polymères π -conjugués

1.3.1.1. Introduction

Un polymère est un matériau constitué de macromolécules, elles-mêmes composées d'une répétition d'un ou plusieurs motif(s) chimique(s). Dans le cas d'un polymère π -conjugué, la répétition de motifs π -insaturés crée une délocalisation électronique le long des chaînes polymère, conduisant à l'apparition de propriétés électroniques et optiques particulières³⁵.

Premièrement, ces matériaux présentent généralement une conductivité électrique élevée, provoquée par la forte délocalisation des charges électriques le long des chaînes polymère grâce aux systèmes π -conjugués. Par exemple le polyacétylène régio-régulier, l'un des premiers polymères semi-conducteurs synthétisés, possède une conductivité électrique de l'ordre de $5.10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$, tandis que celle du polythiophène est de l'ordre de $100\text{-}300 \text{ S.cm}^{-1}$ ^{7,36}.

Deuxièmement, la délocalisation des électrons π provoque une diminution du gap optique du matériau (et permet donc de décaler son spectre d'absorption vers de plus hautes longueurs d'onde). Plus la délocalisation est importante, plus l'effet bathochrome est prononcé. L'incorporation et l'alternance de motifs riches en électrons et de motifs électro-déficitaires sur la structure du polymère permet d'accentuer cet effet. Ce type d'architecture, introduisant un certain degré de rigidité structurale, favorise également les phénomènes de fluorescence, et par voie de conséquence l'apparition de propriétés d'électroluminescence.

La première OLED incorporant un polymère π -conjugué électroluminescent a été publiée en 1990 par Burroughes *et al*¹⁰. Elle se composait d'une couche unique de polymère (le poly(*p*-phénylènevinylène), abrégé en **PPV**) déposé à la tournette et pris en sandwich entre deux électrodes métalliques. Les performances mesurées étaient très faibles, mais permettaient d'envisager la conception d'une OLED performante constituée d'une unique couche de polymère semi-conducteur électroluminescent.

Ce polymère se compose d'une alternance de cycles phényles et de liaisons vinyliques. Il présente des propriétés de fluorescence ($\lambda_{max}^{em} = 565 \text{ nm}$) et peut être synthétisé en film mince en déposant à la tournette un polymère précurseur solubilisé dans du méthanol¹⁰. Un recuit sous vide à 250°C et pendant 10h conduit à la formation du polymère π -conjugué désiré (Figure 1.9). L'OLED monocouche réalisée avec ce polymère présentait de faibles performances, principalement imputées à la faible mobilité des électrons au sein du système³⁷. De nombreux travaux de synthèse portant sur des dérivés de **PPV** (incorporation de groupes électro-accepteurs ou électro-donneurs, ajout de chaînes aliphatiques) ont permis d'obtenir une large gamme spectrale d'émission et d'augmenter la solubilité des polymères pour faciliter leur dépôt en couches minces³⁸. Par exemple, le **MEH-PPV** (Figure 1.10) est très soluble dans les solvants

organiques et présente une bonne conduction des charges positives, tout en ayant un spectre d'émission dans le rouge ($\lambda_{max}^{em} \approx 650 \text{ nm}$)³⁹. Le rendement quantique externe de l'OLED monocouche obtenue reste toutefois très faible (de l'ordre de 1 %).

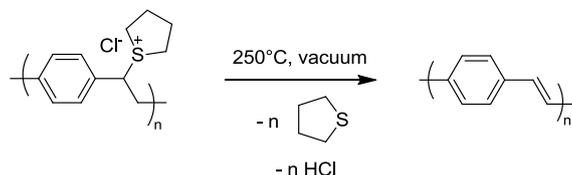


Figure 1.9 : Synthèse du PPV en film mince¹⁰.

Par la suite, de nombreuses autres structures polymériques ont été synthétisées afin de moduler la longueur d'onde d'émission, la conductivité ou la solubilité. Les principales structures impliquent généralement des dérivés de poly(*p*-phénylène vinylène) (**PPV**, **MEH-PPV**, ...), ou de polythiophène (**PT**, **P3HT**, ...) ⁴⁰⁻⁴³.

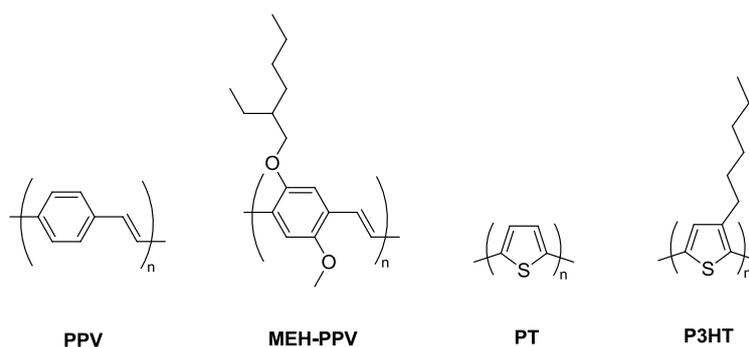


Figure 1.10 : Quelques exemples de polymères π -conjugués électroluminescents.

1.3.1.2. Inconvénients

Malgré une très grande diversité structurale et de nombreuses potentialités, l'incorporation des polymères π -conjugués dans des OLEDs se heurtent à de fortes limitations.

Tout d'abord, un polymère n'est pas constitué d'un mélange de molécules discrètes, mais d'un mélange de chaînes polymères de diverses longueurs et dont la dispersion peut varier en fonction des méthodes de synthèse utilisées et des échantillons. Comme le spectre d'émission dépend de la longueur de conjugaison des chaînes polymères, il est difficile d'obtenir des spectres d'émission identiques d'une préparation à l'autre. Ceci est d'autant plus vrai pour des copolymères présentant une structure complexe, obtenue à partir de plusieurs monomères.

De plus, un mélange stable de deux polymères est difficile à obtenir : ces derniers ont tendance à se séparer en deux phases distinctes ou sous forme d'une émulsion, ce qui est dommageable dans le cas d'une couche émissive.

L'obtention d'un système multicouche à base de polymères est également très difficile : un polymère ne peut être déposé ni par évaporation sous vide, ni par voie liquide lorsqu'il est insoluble (**PPV** par exemple). De plus, dans le cas où un dépôt par voie humide est possible, il ne faut pas que la couche inférieure se solubilise lors du processus.

C'est pourquoi les polymères ont été relativement délaissés au profit des petites molécules dont les propriétés d'émission sont à la fois plus aisées à contrôler, moins sensibles à d'éventuelles impuretés et généralement plus intenses que celles des polymères π -conjugués.

1.3.2. Petites molécules

1.3.2.1. Introduction

Depuis la première OLED réalisée en 1987 et utilisant le complexe d'aluminium **Alq₃** en tant que composé émissif, de très nombreuses petites molécules émissives ont été mises au point^{44,45}. Leur architecture est très variée, allant de systèmes π -conjugués plus ou moins étendus à des complexes métalliques, en passant par des systèmes à transfert de charge.

L'incorporation de systèmes émissifs au sein d'un dispositif électroluminescent peut se faire sous forme pure (*i.e.* d'un film mince uniquement constitué du composé émissif) ou en diluant ces émetteurs dans une matrice elle-même émissive ou transportrice de charges.

Les petites molécules peuvent elles-mêmes être classées en deux principales sous-familles en fonction de leurs propriétés d'émission : les composés fluorescents et les composés phosphorescents. Une troisième sous-famille, constituée de molécules à fluorescence retardée, est récemment apparue sur la scène.

1.3.2.2. Composés fluorescents

Les propriétés d'émission des composés fluorescents proviennent de la relaxation d'un exciton singulet. Celui-ci peut résulter de l'absorption d'un photon par une molécule, qui relaxe de manière radiative depuis son état excité S_1 (phénomène de photoluminescence) ou de la recombinaison d'une paire électron-trou formée par application d'une différence de potentiel (phénomène d'électroluminescence ; Figure 1.11). Ce processus est généralement rapide, la durée de vie d'un état excité singulet étant très faible (10^{-10} - 10^{-8} s)⁴⁶.

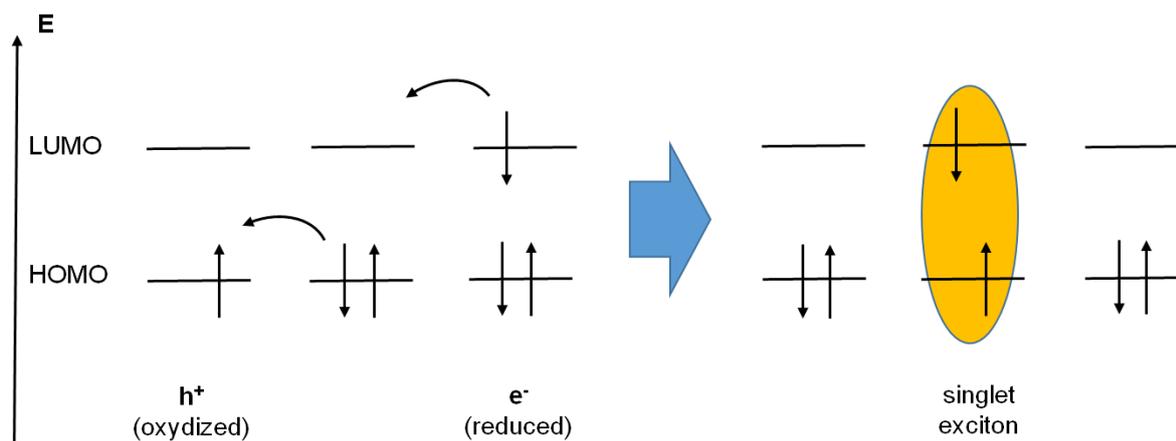


Figure 1.11 : Mécanisme de formation d'un exciton singlet à partir d'un électron et d'un trou.

La plupart des petites molécules fluorescentes utilisées au sein d'OLEDs sont des systèmes π -conjugués possédant un ou plusieurs cycles aromatiques fusionnés (benzène, anthracène, pérylène...) (Figure 1.12).

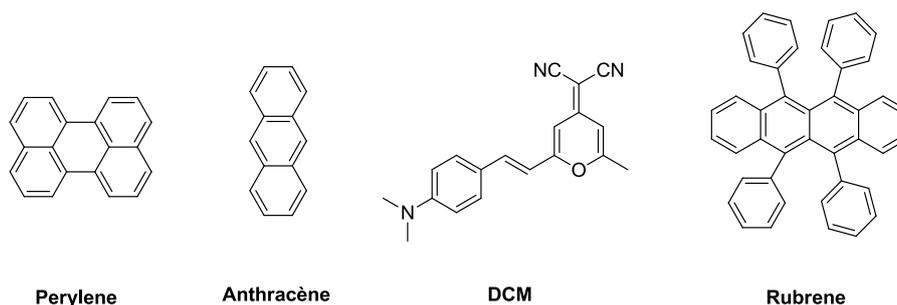


Figure 1.12 : Quelques exemples de composés fluorescents utilisés en tant qu'émetteurs dans des dispositifs OLED.

Les propriétés d'émission ont toutefois tendance à diminuer en intensité voire en énergie, ou totalement s'annuler lorsque les fluorophores sont déposés en film mince. Ceci est provoqué par divers effets : la formation d'agrégats, d'états noirs, d'exciplexes ou d'excimères dans le cas de mélanges, ou encore la réabsorption des photons émis par les fluorophores eux-mêmes⁴⁷. Les fluorophores sont par conséquent utilisés la plupart du temps en tant que dopants au sein de matrices moléculaires ou macromoléculaires⁴⁸. La recombinaison des charges a lieu au sein de la matrice, puis l'exciton ainsi formé diffuse jusqu'au chromophore *via* un transfert d'énergie non radiatif de type Förster (Figure 1.13). La matrice et l'émetteur utilisés sont judicieusement sélectionnés de façon à favoriser ce transfert : le spectre d'absorption du fluorophore doit être dans la même gamme de longueurs d'onde que celle du spectre d'émission de la matrice⁴⁶.

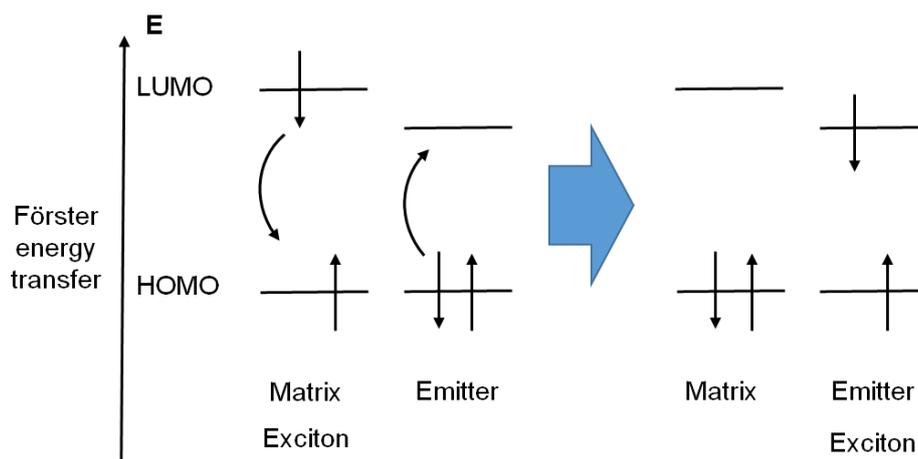


Figure 1.13 : Mécanisme de transfert d'excitation de type Förster.

Les matrices utilisées avec les émetteurs fluorescents possèdent généralement un bon caractère amorphe⁴⁹. Elles peuvent également intégrer dans leurs structures des fonctions électro-attractrices ou électro-donneuses afin d'améliorer le transport des charges au sein du matériau et donc les performances du système (Figure 1.14)⁵⁰⁻⁵³. Des composés initialement utilisés en tant que couches transportrices de charges (**Alq₃**, **DPVBi**, **NPB**) ont également été utilisés en tant qu'hôtes de dopants fluorescents⁵⁴⁻⁵⁸.

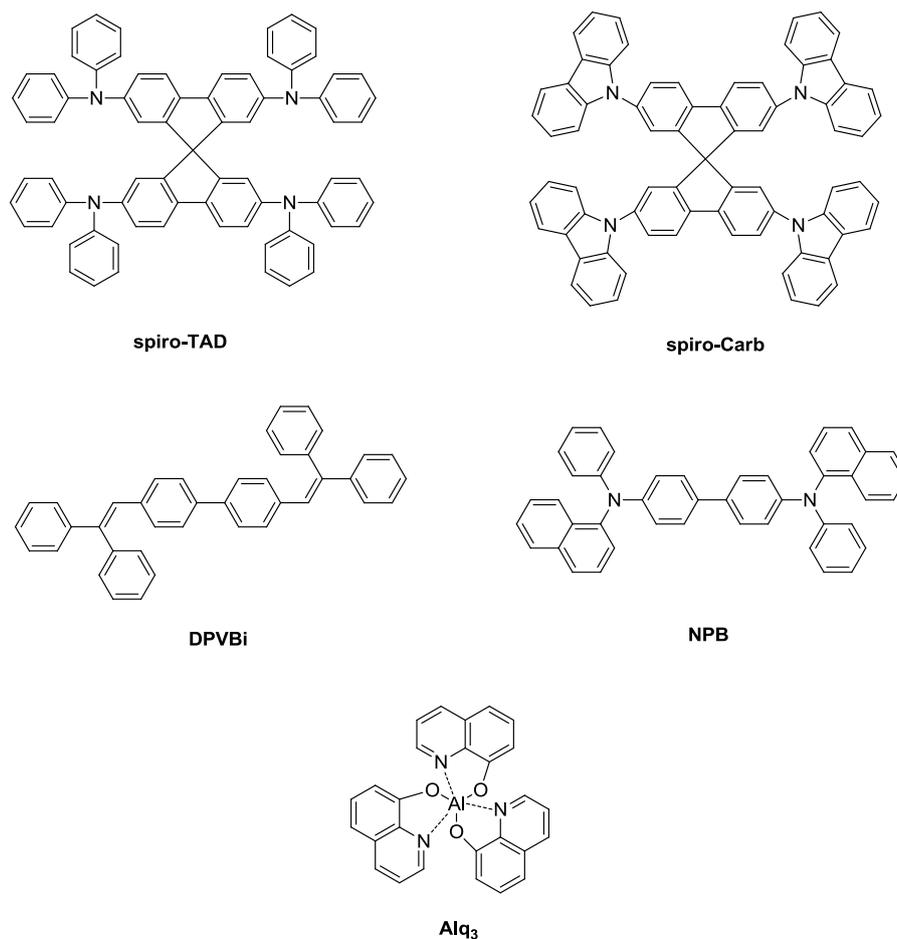


Figure 1.14 : Exemples de composés organiques utilisés comme matrices d'émetteurs fluorescents au sein d'empilements OLED.

Afin de prévenir la formation d'agrégats, une autre stratégie a été explorée. Elle consiste en l'introduction de groupes encombrants ou twistés, limitant les interactions π entre les systèmes conjugués et notamment les noyaux aromatiques. Les émetteurs fluorescents ainsi obtenus présentent généralement des propriétés amorphes et peuvent être utilisés purs, sans nécessiter l'utilisation d'une matrice pour prévenir les agrégats (Figure 1.15) ⁵⁹⁻⁶³.

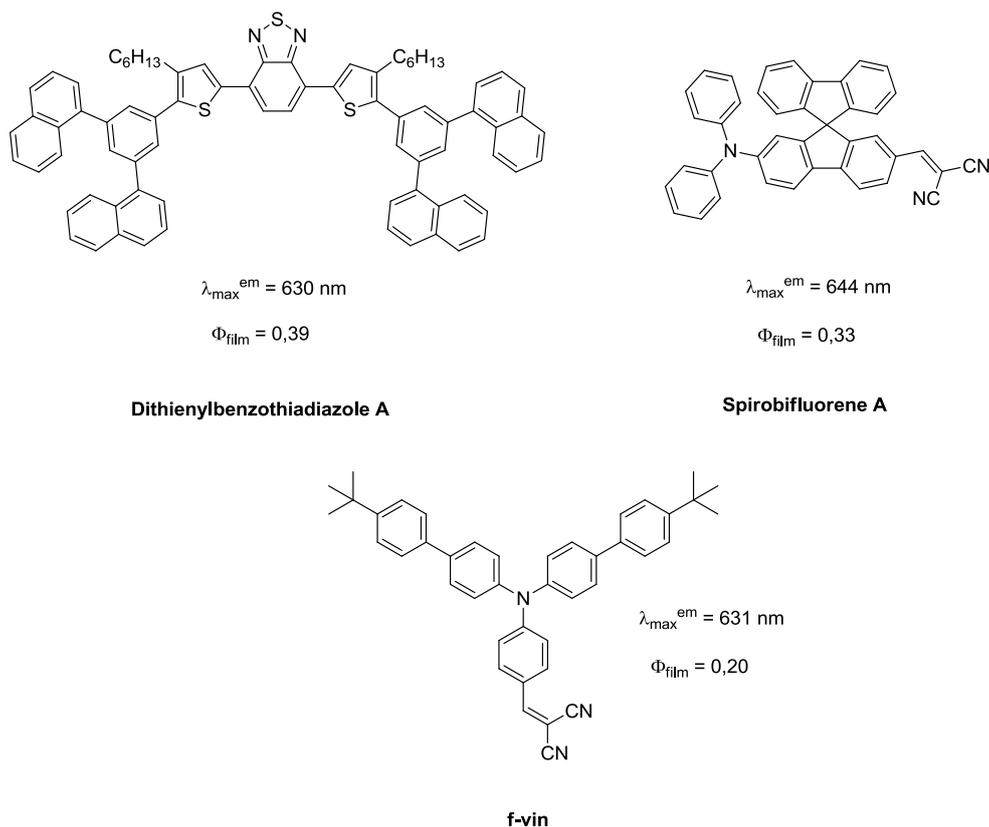


Figure 1.15 : Exemples de composés fluorescents à transfert de charge. Les longueurs d'onde indiquées correspondent aux longueurs d'onde d'émission maximale en film. Les rendements quantiques d'émission indiqués correspondent à ceux en film mince.

Cette approche possède de nombreux avantages : la présence de fonctions transportrices de charges sur la structure moléculaire de l'émetteur permet d'améliorer le transport des électrons et des trous au sein de la couche émissive, voire de réduire le nombre de couches minces nécessaires à la réalisation d'un dispositif performant, même si la conjugaison de ces deux fonctions antagonistes diminue leurs conductivités électriques respectives ⁶⁴.

Les dispositifs intégrant ces composés fluorescents possèdent généralement des performances de l'ordre de 15 lm.W^{-1} pour un rendement quantique externe de l'ordre de 7 %. Des systèmes atteignant 32 lm.W^{-1} ont également été rapportés ^{65,66}.

L'utilisation de composés fluorescents en tant que systèmes émissifs pour les OLEDs a toutefois une limite : seuls les excitons singulet peuvent conduire à l'émission d'un photon, la désexcitation radiative de l'état triplet étant interdite par les règles de sélection dans le cas de composés fluorescents. Or, comme évoqué dans la section 1.2.1.3, 75 % des excitons formés lors du processus de recombinaison des trous et des électrons sont de nature triplet et par conséquent perdus lors du processus d'émission ⁶⁷. C'est pourquoi des complexes de métaux de transition ont été envisagés en tant que dopants phosphorescents de couches émissives afin de récupérer une lumière intense à partir de la relaxation radiative d'excitons triplets et augmenter les performances de l'OLED.

1.3.2.3. Composés phosphorescents

La phosphorescence implique une relaxation radiative entre deux états de multiplicité de spin distincts. Cette transition est interdite par les règles de sélection, imposant la conservation de la multiplicité de spin. Seul un couplage spin-orbite entre les deux états (voire des couplages vibrationnels également) permet de lever partiellement les règles de sélection impliquant les états S_0 et T_1 .

La constante de couplage spin-orbite λ_{SO} est proportionnelle au nombre atomique élevé à la puissance 4 (Z^4) des éléments présents. C'est la raison pour laquelle des complexes métalliques impliquant des atomes lourds comme l'iridium ou le platine se sont révélés très prometteurs comme émetteurs phosphorescents au sein de dispositifs OLEDs.

Les complexes d'iridium (III) se sont largement imposés du fait de nombreux avantages par rapport aux autres centres métalliques. Premièrement, cet élément fait partie de la troisième série des métaux de transition du tableau périodique. Il possède donc un champ de ligand fort selon la théorie du champ cristallin (la différence d'énergie entre les orbitales t_{2g} et $2e_g$ du complexe formé est élevée). Deuxièmement, sa structure électronique $5d^6$ permet la formation de complexes de géométrie octaédrique. Troisièmement, les ligands utilisés pour la formation de ces complexes phosphorescents sont généralement composés de cycles aromatiques conjugués (phénylpyridines par exemple), ce qui a tendance à déstabiliser les orbitales $2e_g$ des complexes formés (Figure 1.16)⁶⁸. De cette façon, ce sont les transitions MLCT (pour Metal to Ligand Charge Transfer) qui sont favorisées au détriment des transitions MC (pour Metal Centered Transition)⁶⁹.

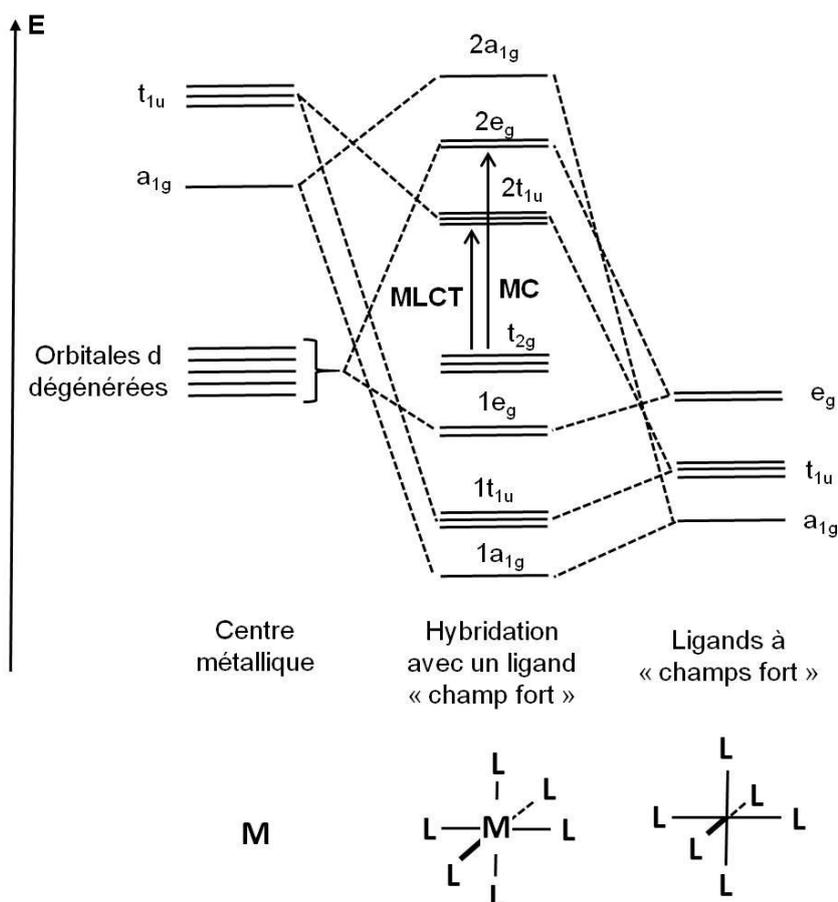


Figure 1.16 : Diagramme d'interaction entre les orbitales du métal (à gauche) et les orbitales adaptées à la symétrie des ligands (à droite) dans un complexe ML_6 .

Les transitions centrées sur le métal (MC) correspondent à la promotion d'un électron d'une orbitale moléculaire (OM) occupée t_{2g} (centrée sur le métal) vers une orbitale moléculaire vacante $2e_g$ (également centrée sur le métal). Elles sont généralement non émissives, plutôt réactives et ont tendance à déstabiliser le complexe, voire à provoquer sa dissociation.

Les transitions de charge métal-ligand (MLCT) correspondent à la promotion d'un électron d'une orbitale moléculaire occupée t_{2g} (centrée sur le métal) à une orbitale moléculaire vacante $2t_{1u}$ développée sur les ligands. Ces transitions sont en général émissives du fait d'une probabilité de désexcitation non radiative plus faible que dans le cas des transitions MC. Le fait de privilégier cette transition plutôt que la précédente permet également d'offrir la possibilité de moduler le spectre d'émission du complexe en modifiant les ligands présents sur le centre métallique ^{68,70,71}.

Les premiers complexes d'iridium (III) publiés possèdent des propriétés de phosphorescence dans le vert et utilisent des ligands 2-phénylpyridine ($Ir(ppy)_3$) ou des dérivés ($Ir(mppy)_3$) (Figure 1.17). En incorporant des fonctions riches en électrons, il est possible de déstabiliser les orbitales moléculaires π^* des ligands et donc d'augmenter la différence d'énergie entre les orbitales frontières des complexes. Ceci a pour conséquence de décaler les spectres d'émission vers le bleu ($FIrpic$, F_3Irpic). À l'inverse, lorsque la délocalisation des électrons π des ligands est augmentée ou si des fonctions pauvres en électrons sont ajoutées, il est possible d'observer un

décalage vers le rouge du spectre de phosphorescence ($\text{Ir}(\text{piq})_3$, $\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})$)⁷². Il est aussi possible de modifier les rendements quantiques de phosphorescence et la couleur de l'émission en jouant sur la force de champ des ligands⁷³. Des complexes de platine et d'osmium sont également utilisés, mais demeurent moins populaires, principalement en raison d'un prix plus élevé⁶⁷.

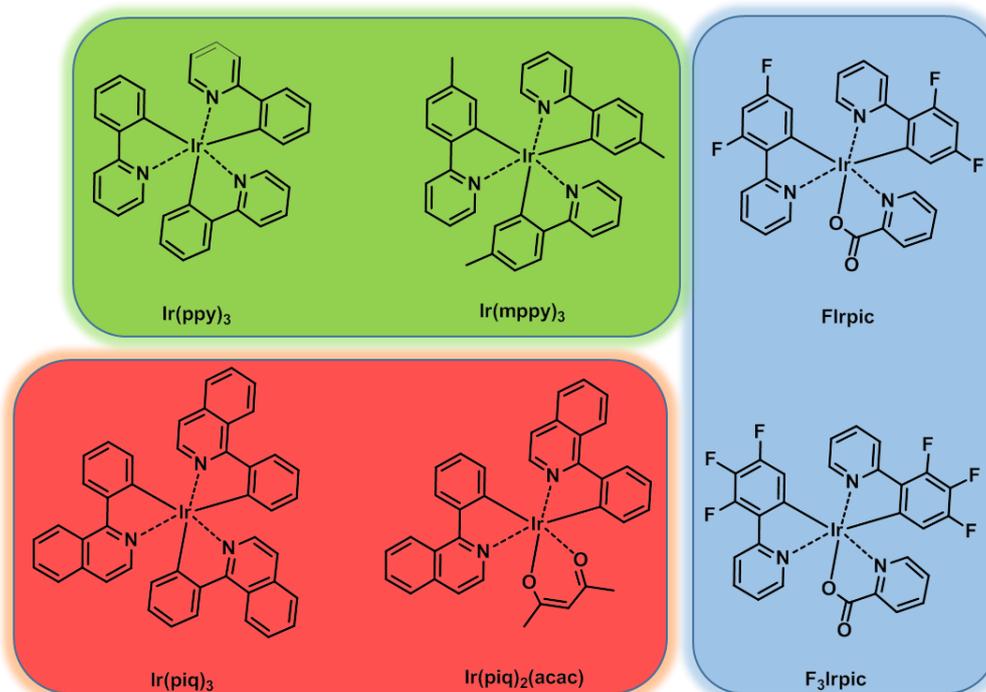


Figure 1.17 : Exemples de complexes d'iridium (III) phosphorescents et couramment utilisés en tant qu'émetteurs au sein de dispositifs OLEDs.

Les composés phosphorescents nécessitent toutefois d'être dilués dans une matrice adaptée. Cette dilution présente un triple avantage :

- l'amélioration des propriétés électriques du système (la matrice possède des propriétés de transport de charges) ;
- l'amélioration des performances globales grâce à une limitation des interactions intermoléculaires à l'état excité pouvant conduire à une perte de l'émission par formation d'agrégats ou annihilation triplet-triplet ;
- la diminution des coûts en matériaux, les métaux comme le platine et l'iridium sont rares et leur prix est très élevé^{34,74}.

Les matrices des composés phosphorescents peuvent être des composés couramment utilisés comme transporteurs de trous ou d'électrons (**OXD-7** par exemple). Néanmoins, des performances plus élevées sont observées pour des matrices à caractère ambipolaire (favorisant un transport de charges et la formation d'excitons) et à l'état triplet T_1 élevé en énergie

(permettant un confinement de la paire électron-trou au niveau de l'émetteur plus bas en énergie) ^{34,75}.

Les molécules hôtes les plus utilisées et les plus performantes sont généralement composées d'unités carbazoles, et/ou d'oxyde de diphenylphosphine (Figure 1.18).

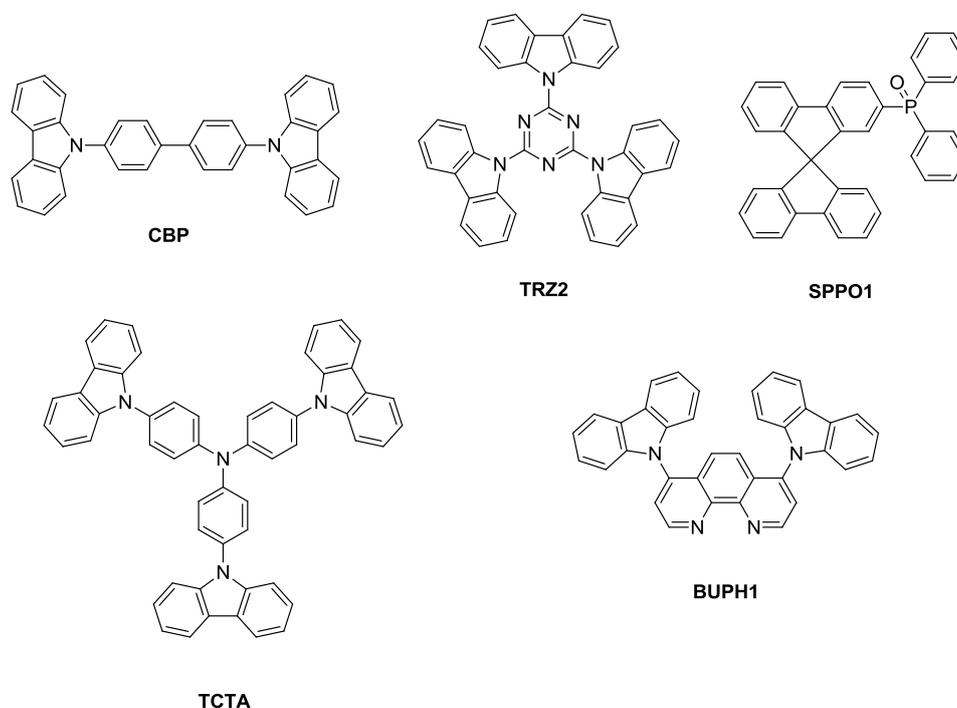


Figure 1.18 : Exemples de composés organiques couramment utilisés en tant que matrices hôtes d'émetteurs phosphorescents au sein de dispositifs OLEDs.

L'utilisation de composés phosphorescents dilués dans une matrice adaptée permet de virtuellement envisager l'utilisation de la totalité des excitons formés lors de la recombinaison des trous et des électrons. Les dispositifs utilisant cette approche sont généralement plus performants que les systèmes fluorescents. Ils atteignent régulièrement 45 lm.W^{-1} avec un rendement quantique externe de l'ordre de 25 %. Des travaux ont également rapporté des dispositifs phosphorescents atteignant 90 lm.W^{-1} et un rendement quantique externe de 45 % *via* l'utilisation d'un système de micro-lentilles pour améliorer l'extraction de la lumière (valeurs données pour une émission blanche) ⁷⁶⁻⁷⁸.

Les performances des dispositifs phosphorescents ont toutefois tendance à décroître pour les hautes luminances : lorsque la densité en excitons est trop importante, il se produit de nombreuses annihilations triplet-triplet entre les états excités, conduisant au retour à l'état fondamental d'une molécule et au passage à l'état excité singulet de l'autre. De plus, le temps de vie d'un exciton triplet étant relativement important (de l'ordre de la microseconde), il est difficile d'émettre des photons à haut régime : il se produit un phénomène de saturation des complexes phosphorescents à l'état excité. Ces phénomènes ne posent pas de problèmes dans le cas de systèmes fluorescents, puisque les temps de vie des excitons sont très faibles (de l'ordre

de quelques nanosecondes) et le processus d'annihilation triplet-triplet conduit à la formation d'un exciton singulet, émissif dans le cas de composés fluorescents.

C'est dans le but de bénéficier de relativement bonnes performances, notamment à haute luminance tout en bénéficiant d'un taux de recombinaison élevé à partir des excitons triplets, que des composés émissifs d'un nouveau type ont été développés ces dernières années.

1.3.2.4. Composés à fluorescence retardée

Comme décrit dans la section précédente, les composés utilisés en tant que matrices hôtes de composés phosphorescents présentent usuellement des états triplet T_1 de niveau d'énergie élevé afin de confiner les excitons triplets au niveau des complexes émissifs. Dans certains cas, lorsque la différence d'énergie entre les états excités S_1 et T_1 d'une molécule est de l'ordre de l'énergie thermique ($< 0,1$ eV), il peut se produire un phénomène de croisement interystème inverse : la molécule peut passer (par activation thermique) d'un état excité T_1 à un état excité S_1 (Figure 1.19). Dans le cas où l'état S_1 relaxe de manière radiative, il y a émission de fluorescence avec un temps typique de la phosphorescence, tenant compte du temps d'exploration des molécules dans l'état T_1 , en équilibre thermique avec l'état S_1 . On parle dans ce cas de fluorescence retardée.

Lorsqu'un composé à fluorescence retardée est inclus dans un dispositif OLED, il peut y avoir transformation des excitons triplet en excitons singlets, conduisant à un système électrofluorescent, utilisant la totalité des excitons quelle que soit leur multiplicité de spin.

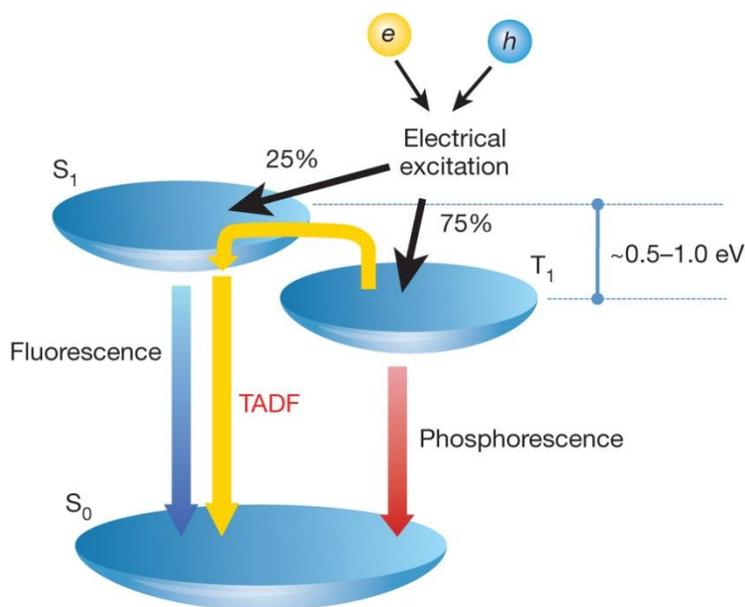


Figure 1.19 : Principe de la fluorescence retardée par activation thermique (TADF) ⁷⁹.

Pour ce faire, les composés doivent présenter des répartitions spatiales distinctes de leur distribution électronique entre les états S_0 et S_1 ou T_1 , soit encore entre la HOMO et la LUMO, orbitales moléculaires frontières impliquées dans la transition ⁸⁰. Ils intègrent généralement des

motifs spiro ou carbazole (Figure 1.20). Le premier crée intrinsèquement un angle de 90° au sein de la molécule alors que le second permet de créer une importante torsion du système π -conjugué du fait d'un encombrement stérique relativement important. Des groupes électro-donneurs et électro-accepteurs sont également incorporés à la structure et disposés de telle sorte qu'ils soient les moins conjugués possibles.

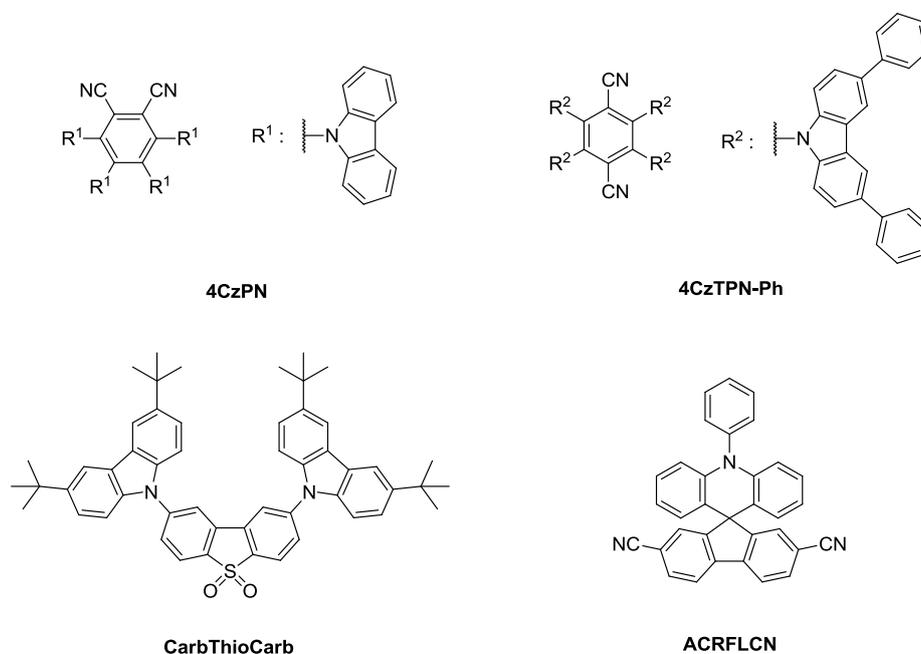


Figure 1.20 : Exemples de composés présentant des propriétés de fluorescence retardée.

Les dispositifs OLEDs à fluorescence retardée ont généralement un rendement quantique externe de l'ordre de 10 %⁸¹⁻⁸⁴. Un système émettant dans le vert et présentant un rendement quantique externe de 19 % a néanmoins été rapporté⁷⁹. Ces OLEDs sont donc plus performantes que la plupart des systèmes incorporant des émetteurs fluorescents classiques, mais moins que les systèmes basés sur des complexes métalliques phosphorescents.

Après cette présentation des principales catégories de matériaux utilisés au sein des OLEDs, il semble désormais pertinent de décrire et de discuter les différentes méthodes de dépôt employées pour réaliser les dispositifs électroluminescents en fonction du type de matériau visé.

1.4. Méthodes de dépôt

Afin de déposer ces matériaux organiques sous forme de couches minces, trois techniques sont principalement utilisées pour réaliser des OLEDs. La plus commune est l'évaporation sous vide. Une alternative faisant appel à un dépôt par voie liquide, le dépôt à la tournette (spin-coating en anglais) est également populaire, particulièrement pour les polymères. Enfin, une troisième et dernière technique de dépôt par voie humide (l'impression jet d'encre) a été utilisée lors de ces travaux de thèse. Il s'agit ici de présenter ces différentes techniques et de discuter de leur adéquation par rapport aux matériaux employés.

1.4.1. Evaporation sous vide

Cette technique de dépôt en couche mince est utilisée pour l'élaboration de dispositifs OLEDs depuis la première réalisation de Tang *et al*⁹. Elle constitue actuellement la technique la plus répandue à l'échelle du laboratoire et à l'échelle industrielle.

Elle utilise une enceinte sous vide secondaire (avec une pression de l'ordre de 10^{-6} mbar), munie de creusets d'évaporation contenant les matériaux à déposer et d'une grille/plaque supportant le substrat pour le dépôt (Figure 1.21). Les creusets sont chauffés par effet Joule à l'aide de résistances électriques de façon à atteindre une température supérieure à la température de sublimation du composé à déposer. Le vide poussé permet d'abaisser la température de sublimation (ou d'évaporation) et par conséquent de limiter la dégradation à haute température des composés organiques à déposer.

La vitesse du dépôt est fonction du gradient thermique gouverné de manière très fine par un contrôleur de température au niveau du creuset grâce à une boucle de rétroaction. L'épaisseur (jusqu'à une précision de $\pm 0,5$ nm) et la vitesse du dépôt sont mesurées en continu tout au long de l'évaporation à l'aide d'une micro-balance à quartz dont la modification du mode d'oscillation est reliée à la quantité de matériau déposé. Un masque métallique est souvent placé devant le substrat : les zones masquées ne sont pas exposées aux vapeurs et ne sont donc pas recouvertes. Un obturateur placé entre le système substrat-masque et les creusets permet d'éviter une pollution lors des tous premiers moments d'évaporation. Enfin, la plupart des évaporateurs sont munis d'un système de rotation de l'ensemble substrat-masque pour uniformiser les dépôts⁸⁵.

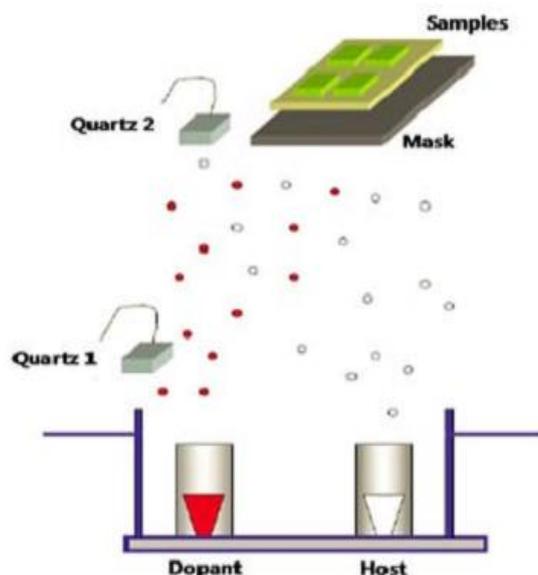


Figure 1.21 : Schéma de principe d'un évaporateur sous vide.

Dans notre cas, l'évaporateur utilisé lors des travaux de thèse (SPECTROS 200® de la marque Kurt J. Lesker®) (Figure 1.22) peut former des couches minces organiques d'une épaisseur supérieure à 200 nm sur un substrat de 200 mm de diamètre avec une imprécision inférieure à 3 %.

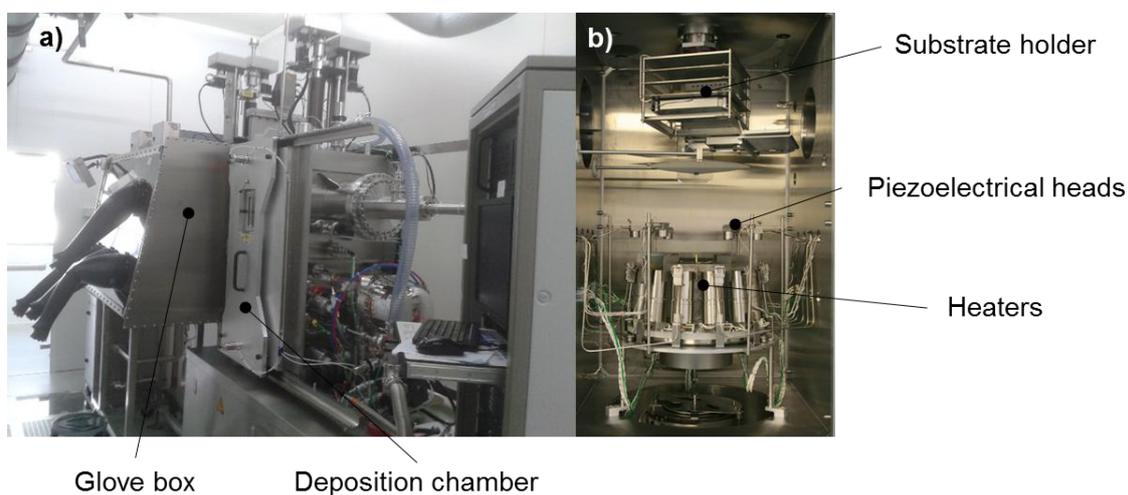


Figure 1.22 : a) Évaporateur sous vide utilisé lors des travaux de thèse (SPECTROS 200® de la marque Kurt J. Lesker). b) Intérieur de la chambre d'évaporation.

Malgré sa grande popularité, cette technique de dépôt par évaporation présente un certain nombre de limitations. En premier lieu, elle ne peut être applicable à des composés

thermosensibles ou de masse molaire trop importante. Les polymères sont ainsi exclus du fait de leur masse molaire élevée.

De plus, une grande partie du matériau évaporé est perdue, les vapeurs issues de la sublimation du composé se répandant dans la chambre d'évaporation et pas seulement sur le substrat (en général, moins de 10 % du matériau consommé est réellement utilisé). La faible focalisation du cône d'évaporation vers le substrat rend alors cette technique coûteuse en termes de consommation de produits, particulièrement dans le cas de composés organiques à haute valeur ajoutée ⁸⁶.

Il est également délicat d'adapter cette technique de dépôt sur de grands substrats à l'échelle industrielle. A titre d'exemple, les écrans AMOLED des téléphones portable Samsung sont réalisés sur des substrats de génération 5.5 (substrats de 1300x1500 mm) ⁸⁷. Outre les problèmes d'uniformité du dépôt sur une très grande surface, l'investissement nécessaire à la mise en place de telles lignes de fabrication serait de l'ordre de plusieurs milliards d'euros ².

Afin de pallier ces limitations, diverses alternatives ont été développées. Parmi elles, les techniques de dépôt par voie liquide font l'objet d'intenses recherches.

1.4.2. Dépôt à la tournette

Le dépôt à la tournette consiste à diluer le(s) composé(s) à déposer dans un solvant organique. La solution est alors déposée sur le substrat de manière à le recouvrir entièrement, et la platine supportant le substrat est mise en rotation (à des vitesses allant de 1000 à 5000 rpm). La force centrifuge permet à la fois l'étalement de la solution et l'éjection du surplus de matière. La légère dépression appliquée au substrat, tenu par aspiration, accroît la vitesse d'évaporation du solvant pour ne laisser qu'un film de composé et éviter que la solution ne soit éliminée dans son ensemble (Figure 1.23). Il en résulte une couche mince uniforme dont l'épaisseur varie en fonction de la vitesse de rotation du substrat, de l'accélération, de la température d'ébullition du solvant, de la viscosité et de la concentration de la solution ⁸⁸.

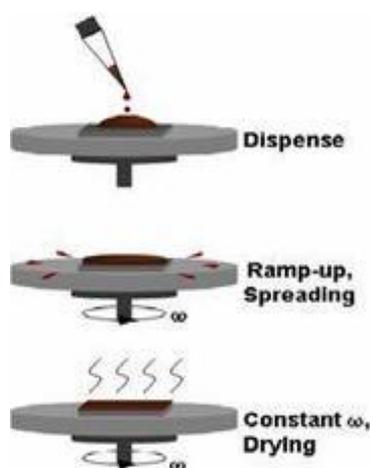


Figure 1.23 : Schéma d'un dépôt à la tournette.

Pour un mélange donné, la relation entre la vitesse de rotation du substrat et l'épaisseur du film obtenu peut être exprimée par l'équation (10) suivante :

$$h = k \cdot \omega^\alpha \quad (10)$$

où h est l'épaisseur du film obtenu en nm, ω la vitesse de rotation du substrat en rpm, k et α des variables intrinsèques à l'encre et au substrat utilisés ⁸⁹.

Cette technique de dépôt par voie humide possède de nombreux avantages par rapport au dépôt par évaporation sous vide. Les premiers d'entre eux sont la rapidité et la facilité de réalisation : un film mince de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur peut être réalisé en moins de cinq minutes, contre en moyenne un temps d'une demi-heure en dépôt par évaporation, dû aux étapes de pompage sous vide et de chauffage progressif. La rugosité des films minces obtenus dans ces conditions est généralement plus faible que dans le cas d'un dépôt par voie sèche. En effet, le dépôt à la tournette a tendance à « lisser » la surface du substrat (dans le cas de polymères de faible masse molaire ou de petites molécules amorphes) ⁹⁰. Cette technique permet également de déposer en films minces des polymères et des molécules thermo-sensibles ou de haute masse molaire, ne pouvant être sublimés sous vide.

Le dépôt à la tournette n'est toutefois pas exempt de défauts. Il ne peut être utilisé avec les composés faiblement solubles : la préparation de la solution à déposer est impossible. Cette technique est aussi plus sensible à la contamination particulaire : alors que le dépôt par évaporation se fait dans une enceinte sous vide, face active vers le bas, le dépôt de l'encre et la rotation du substrat se fait à l'air ou en boîte à gants, face active vers le haut. Il est également impossible de localiser le dépôt : le film obtenu recouvre la totalité du substrat, ce qui implique le nettoyage de certaines zones dans la plupart des cas (les zones de contact avec la cathode par exemple). La perte en matériau lors de l'enduction est aussi problématique : entre l'encre éjectée lors de la rotation du substrat et les zones nettoyées après dépôt, seule une faible partie du matériau consommé est réellement utilisée.

C'est dans le but de s'affranchir d'une partie de ces défauts qu'une autre technique de dépôt par voie humide, l'impression par jet d'encre, a été explorée lors de ces travaux de thèse. Celle-ci a pour principal avantage de créer des dépôts localisés et par conséquent de limiter la perte en matériaux lors du processus.

1.4.3. Dépôt par jet d'encre

L'impression par jet d'encre consiste à éjecter un liquide sous forme de gouttelettes de 10 à 100 μm de diamètre et à les déposer précisément sur un substrat selon un motif préalablement défini ⁹¹. Cette technologie est inspirée des techniques d'impression utilisées en bureautique. Il est ainsi possible de déposer de très nombreux matériaux par des techniques d'impression par jet d'encre (métaux ⁹², céramiques ⁹³, polymères ⁹⁴, nanoparticules ⁹⁵). La mise en œuvre peut grandement varier en fonction du type de matériau à déposer et de la résolution désirée. Par la suite, nous nous limiterons au dépôt de composés organiques (petites molécules et/ou polymères) en solution.

Le dépôt par jet d'encre implique la génération de gouttes d'encre et leur déposition précise sur le substrat. Pour cela de nombreuses méthodes d'éjection ont été envisagées, les deux

principales étant le jet d'encre continu (abrégé en CIJ pour Continuous InkJet) et le jet à la demande (abrégé en DOD pour Drop On Demand) ⁹⁶. Dans les deux cas, il s'agit de faire couler l'encre à déposer à travers une buse, de manière continue dans le cas de l'impression CIJ et par l'intermédiaire d'impulsions dans le cas de l'impression DOD.

Dans le cas d'un système de jet en continu, le jet se scinde en une série de gouttelettes sous l'effet de la tension de surface du liquide (instabilité de Plateau-Rayleigh) ⁹⁶. La trajectoire de chacune de ces gouttelettes est ensuite déviée en fonction des besoins (par un système de déflexion dans le cas d'encre ayant des propriétés électrostatiques par exemple) (Figure 1.24) ⁹⁷. Cette technologie permet de réaliser des impressions jet d'encre sur de grandes surfaces et à des vitesses élevées mais est plus complexe à mettre au point : il est nécessaire de générer un flux constant de gouttelettes, de gérer efficacement leurs trajectoires de façon à les déposer avec précision sur le substrat, et d'utiliser un système de récupération de l'encre non utilisée. C'est pourquoi la technique d'impression DOD s'est imposée face à la technique CIJ, d'où son utilisation lors de ces travaux de thèse.

L'impression DOD peut être séparée en deux catégories, correspondant à deux stratégies d'éjection du liquide : l'impression DOD thermique et l'impression DOD piézoélectrique. Dans le cas de l'impression DOD thermique, l'encre stockée dans un petit réservoir est chauffée brièvement, ce qui provoque l'évaporation d'une partie du liquide et l'éjection d'une gouttelette d'encre. Bien que très utilisée dans les imprimantes de bureau ⁹⁸, cette approche pose de nombreux problèmes dans le cas d'encre particulières : celles-ci doivent pouvoir être vaporisées rapidement et être insensibles à la chaleur, pour éviter de se dégrader sous l'effet du chauffage. C'est pourquoi l'éjection à la demande *via* l'utilisation d'un système piézoélectrique est préférée dans le cas de l'impression de composés à haute valeur ajoutée, comme les semi-conducteurs organiques.

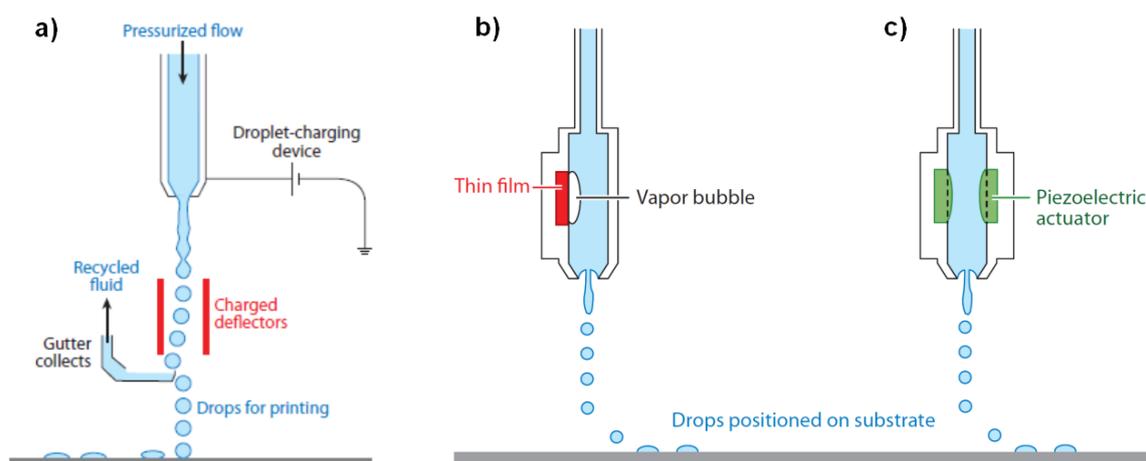


Figure 1.24 : a) Schéma d'une tête d'impression avec jet en continu (CIJ). b) Schéma d'une tête d'impression DOD thermique. c) Schéma d'une tête d'impression DOD piézoélectrique ⁹⁹.

Dans le cas d'une impression DOD piézoélectrique, l'éjection de l'encre est provoquée par le mouvement d'un système piézoélectrique présent sur une paroi de la chambre d'éjection (Figure

1.24). Ce type de système permet un contrôle plus fin de la dynamique d'éjection, puisque les mouvements de la paroi piézoélectrique sont parfaitement contrôlés *via* un signal électrique ⁹⁶. Ce dernier est représenté sous la forme d'un diagramme d'impulsions (où l'abscisse représente le temps t et l'ordonnée représente la différence de potentiel V appliquée au système piézoélectrique) (Figure 1.25).

L'éjection du liquide lors de ce processus est fondée sur des phénomènes relevant de l'acoustique des fluides. En effet, les modifications brusques du volume de la chambre d'éjection dû aux mouvements du système piézoélectrique provoquent la création d'ondes mécaniques se propageant dans l'encre. Le déplacement de ces ondes peut être modélisé par la mécanique acoustique ¹⁰⁰⁻¹⁰².

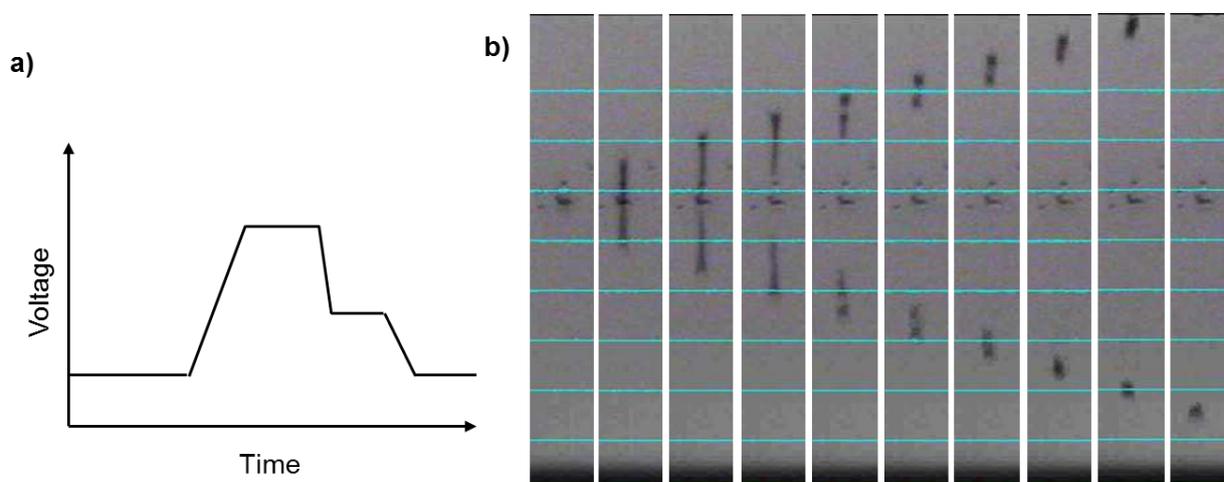


Figure 1.25 : **a)** Schéma d'un diagramme d'impulsions. **b)** Ejection d'une solution de PEDOT-PSS commerciale observée à la caméra stroboscopique. Chaque trait bleu est espacé de 100 μm . Les images ont été prises toutes les 7 μs .

Le paramétrage optimal du diagramme d'impulsions est donc fortement dépendant de la nature du liquide utilisé. C'est pourquoi il est impératif d'adapter ce diagramme à l'encre utilisée.

Suite à l'éjection de matière à travers la buse, il est maintenant nécessaire de former des gouttes sphériques. Pour cela, l'encre éjectée doit être fluide (ou posséder une énergie cinétique élevée) pour se détacher de la buse tout en étant suffisamment visqueuse pour ne pas se disperser en un nuage de gouttelettes. Afin d'évaluer la qualité d'une encre, trois nombres adimensionnels sont définis (dans le cas d'un fluide newtonien) : les nombres de Reynolds (Re), de Weber (We) et d'Ohnesorge (Oh) ⁹⁶. Ils sont décrits par les équations suivantes (Equations 11-13).

$$Re = \frac{\rho \cdot d \cdot V}{\eta} \quad (11)$$

$$We = \frac{\rho \cdot d \cdot V^2}{\sigma} \quad (12)$$

$$Oh = \frac{\sqrt{We}}{Re} = \frac{\eta}{\sqrt{\sigma \cdot \rho \cdot d}} \quad (13)$$

où ρ est la masse volumique de l'encre (en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), d la largeur de la buse (en m), V la vitesse d'éjection de l'encre (en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), η la viscosité dynamique de l'encre (en Pa.s) et σ est la tension de surface de l'encre (en $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$).

Le nombre de Reynolds Re représente le rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses alors que le nombre de Weber We représente le rapport des forces d'inertie et de tension de surface du fluide. Le nombre d'Ohnesorge Oh est une combinaison des deux nombres précédents, indépendant de la vitesse d'éjection.

Un fluide utilisé en impression jet d'encre devrait idéalement posséder un nombre d'Ohnesorge compris entre 0,1 et 1⁹⁹. Une valeur plus élevée serait l'indice d'un fluide trop visqueux, incompatible avec une éjection efficace alors qu'une valeur plus faible entraînerait la décomposition du jet en une multitude de gouttelettes à la trajectoire mal contrôlée.

Le jet d'encre doit également posséder suffisamment d'énergie cinétique pour se « décoller » de la buse. Il est généralement admis que l'encre considérée répond à cette exigence lorsque son nombre de Weber est supérieur à 4⁹⁹. En utilisant la définition du nombre d'Ohnesorge (équation 13), on peut alors écrire l'inégalité suivante :

$$Oh \cdot Re > 2 \quad (14)$$

Cette énergie cinétique ne doit néanmoins pas être trop importante afin d'éviter les projections de fluide lors de l'impact de la goutte avec le substrat. Pour cela, l'encre doit respecter cette nouvelle condition :

$$Oh \cdot Re^{5/4} < 50 \quad (15)$$

Le domaine de compatibilité des fluides avec l'impression jet d'encre peut alors être représenté sur un diagramme $Oh = f(Re)$ (Figure 1.26).

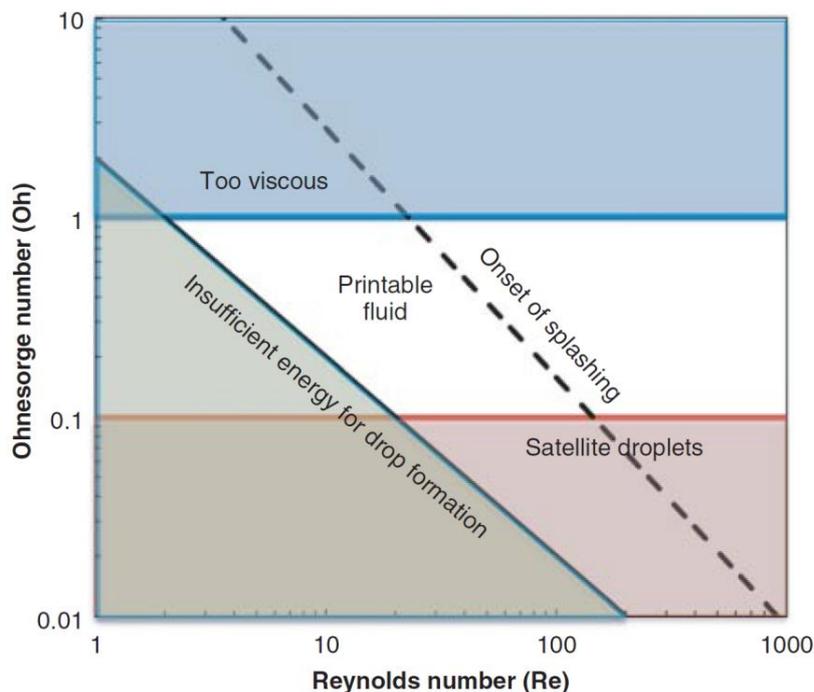


Figure 1.26 : Diagramme de compatibilité des encres avec l'impression jet d'encre DOD en fonction de leurs nombres de Reynolds (en abscisse) et de Ohnesorge (en ordonnées) ⁹⁶.

Comme indiqué dans le tableau 1.1 ci-dessous, la plupart des solvants organiques considérés lors de ces travaux présentent un nombre de Ohnesorge inférieur à 0,1. Ces valeurs trop faibles ne permettent pas d'obtenir une éjection reproductible et stable. Bien que les propriétés rhéologiques de l'encre finale ne puissent être reliées à celles de ses constituants, il semble néanmoins pertinent de se baser sur les données de ce tableau afin de sélectionner les solvants à utiliser pour constituer les encres à mettre au point (voir chapitre 4).

Tableau 1.1 : Propriétés de quelques solvants communs.

Nom	Densité	Viscosité dynamique (mPa.s)	Tension de surface (mN.m ⁻¹)	Température d'ébullition (°C)	Oh
anisole	0,99	1,52	35	155	0,056
chlorobenzène	1,1	0,75	33	131	0,027
chloroforme	1,48	0,6	26,7	61	0,021
DMSO	1,1	2	43,5	189	0,063
eau	1	0,9	72	100	0,023
éthylène glycol	1,11	16	47	197	0,483
2-propan-2-ol (IPA)	0,79	2,4	23	83	0,123
toluène	0,89	0,6	28,5	111	0,026

L'impression jet d'encre DOD permet ainsi, dans le cas où l'encre et les paramètres d'éjection sont correctement optimisés, de déposer des gouttes de liquide de manière précise sur le substrat avec une résolution fonction des propriétés de la solution et du substrat après l'impact.

Lors de l'impact avec le substrat, la goutte s'étale d'abord avec un mouillage fonction de l'affinité de la solution avec la surface. Dans le cas d'une solution formée d'un seul solvant, l'évaporation est plus rapide sur la périphérie de la goutte, entraînant une migration du matériau vers les bords du dépôt et l'apparition d'un motif particulier aux bords épais et au centre fin ¹⁰³. Cette structure de forme annulaire est nommée « coffee stain effect » ou « coffee ring effect » (*effet tache de café*) dans la littérature. Afin de s'en affranchir et d'améliorer la régularité du dépôt, il est possible de chauffer le substrat de façon à créer un flux convectif de matière plus important de type Marangoni ^{104,105}. La convection contrebalance alors l'effet de migration du matériau vers les bords. Dans le cas d'un mélange de solvants, une différence de composition se produit au sein du dépôt : le solvant le moins volatil devient majoritaire à la périphérie (puisque le solvant le plus volatil s'est rapidement évaporé) alors que le solvant le plus volatil est majoritaire au centre (car l'évaporation y est plus lente). Les vitesses d'évaporation entre le centre et la périphérie du dépôt sont ainsi équilibrées, permettant d'éviter la diffusion du matériau vers les bords.

Dans le cas où l'on souhaite obtenir un film régulier, il faut également prendre en compte les phénomènes de coalescence. En effet, si l'on souhaite obtenir un film uniforme et non une succession de points, il faut que les gouttes déposées sur le substrat coalescent afin de répartir uniformément le matériau sur le substrat lors du séchage ^{99,106}. Pour cela, il faut prendre en compte la densité de l'impression (*i.e.* la distance entre deux gouttes déposées sur le substrat), et la vitesse de l'impression (Figure 1.27).

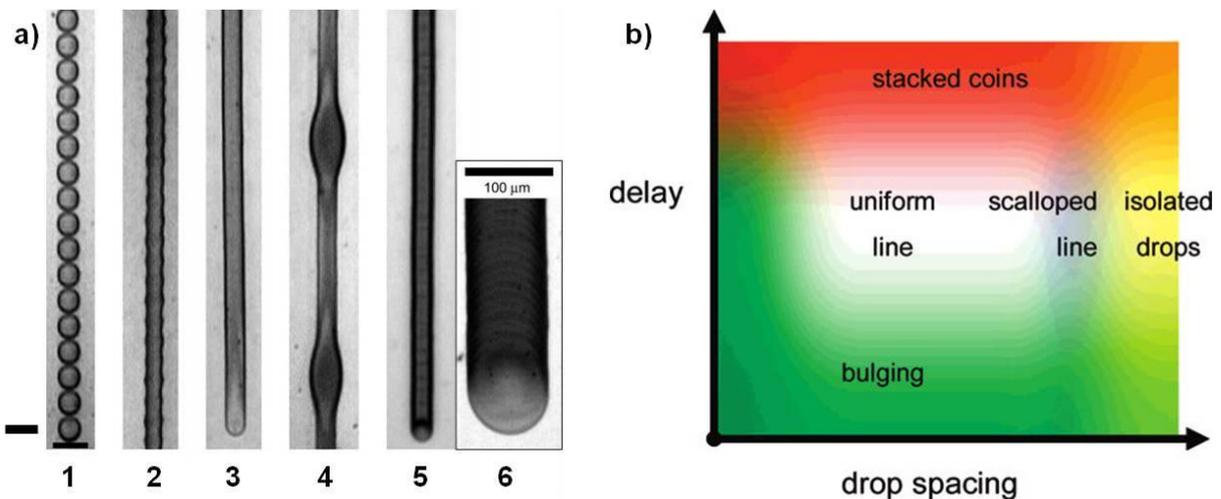


Figure 1.27 : a) Représentation des différentes morphologies de dépôt qu'il est possible d'obtenir. 1 : gouttes isolées ; 2 : contours en dent de scie ; 3 : dépôt uniforme ; 4 : ligne bombée ; 5 : disques superposés ; 6 : agrandissement du dépôt 5. L'échelle en bas à gauche est de 150 μm . b) Diagramme des différentes morphologies possibles en fonction de la distance entre chaque gouttelette de liquide déposé (en abscisse) et de l'intervalle de temps entre deux dépôts (en ordonnées) ¹⁰⁶.

Si la distance entre les gouttes est trop élevée, il ne peut y avoir coalescence. En résulte alors une surface composée de gouttes isolées (Fig 1.27.1). A l'inverse, si cette distance est trop faible, le volume de liquide déposé est trop important et des défauts apparaissent sur les bords (Fig 1.27.4).

De la même façon, si l'intervalle de temps entre deux dépôts est trop faible, l'encre n'a pas eu le temps d'amorcer son séchage et la trop grande quantité de liquide déposé conduit aux mêmes défauts. En revanche, si cet intervalle est trop important, les gouttes déposées sèchent avant de pouvoir coalescer, ce qui entraîne la superposition des dépôts. En résulte alors une morphologie en forme de disques superposés (Figure 1.27.5 et 1.27.6). Il convient donc d'adapter la vitesse de séchage de l'encre, la vitesse de l'impression ainsi que la densité de l'impression afin d'obtenir un dépôt uniforme sans défaut (Fig 1.27.3) ¹⁰⁷.

Il est à noter que le procédé de dépôt en couche mince par jet d'encre a tout récemment été employé pour la réalisation d'OLEDs par voie liquide, que ce soit pour le dépôt de polymères ou de petites molécules ^{96,108-112} et demeure encore peu répandu.

Afin de pallier le problème de solubilisation d'une première couche par celle déposée en second, deux grandes approches ont été développées, l'utilisation d'une part de molécules solubles dans des solvants orthogonaux ¹¹³ et d'autre part de matériaux polymérisables. Ces travaux de thèse se sont principalement intéressés à la deuxième approche, qui est présentée plus avant dans la section suivante.

1.5. Photopolymérisation en couche mince

La polymérisation de couches minces déposées par voie liquide a fait l'objet de recherches dans le cadre de la réalisation d'OLEDs par voie liquide ¹¹⁴. Cette approche consiste à déposer une solution du matériau précurseur (polymère ou petite molécule) puis de faire polymériser ce matériau après évaporation du solvant (c.a.d. après séchage) afin de rendre la couche mince obtenue insoluble vis-à-vis des dépôts liquide ultérieurs.

Ce processus de polymérisation en couche mince peut être amorcé de diverses manières (thermique, optique, par réaction d'oxydo-réduction) ¹¹⁵. Dans la suite de cette présentation, nous nous intéresserons uniquement à la photopolymérisation.

1.5.1. Principe de la photopolymérisation

1.5.1.1. Introduction

La photopolymérisation consiste à exposer un film mince à un rayonnement UV-visible, provoquant la génération d'espèces actives, comme des radicaux ou des protons, centres réactifs pour la propagation de la polymérisation au sein du film. Ce type d'amorçage nécessite dans la très grande majorité des cas un ou plusieurs composé(s) nommé(s) photoamorceur(s), et présent(s) en faible proportion au sein du film. Les différents types de photoamorceurs ainsi que les mécanismes de décomposition associés sont détaillés plus avant dans le chapitre 3 (section 3.2).

La polymérisation en film mince nécessite la présence d'au moins deux unités polymérisables dans le squelette du matériau (Figure 1.28). Des liaisons covalentes sont créées entre les unités photoactives (greffées sur des chaînes polymères ou des petites molécules) pour former un réseau réticulé insoluble.

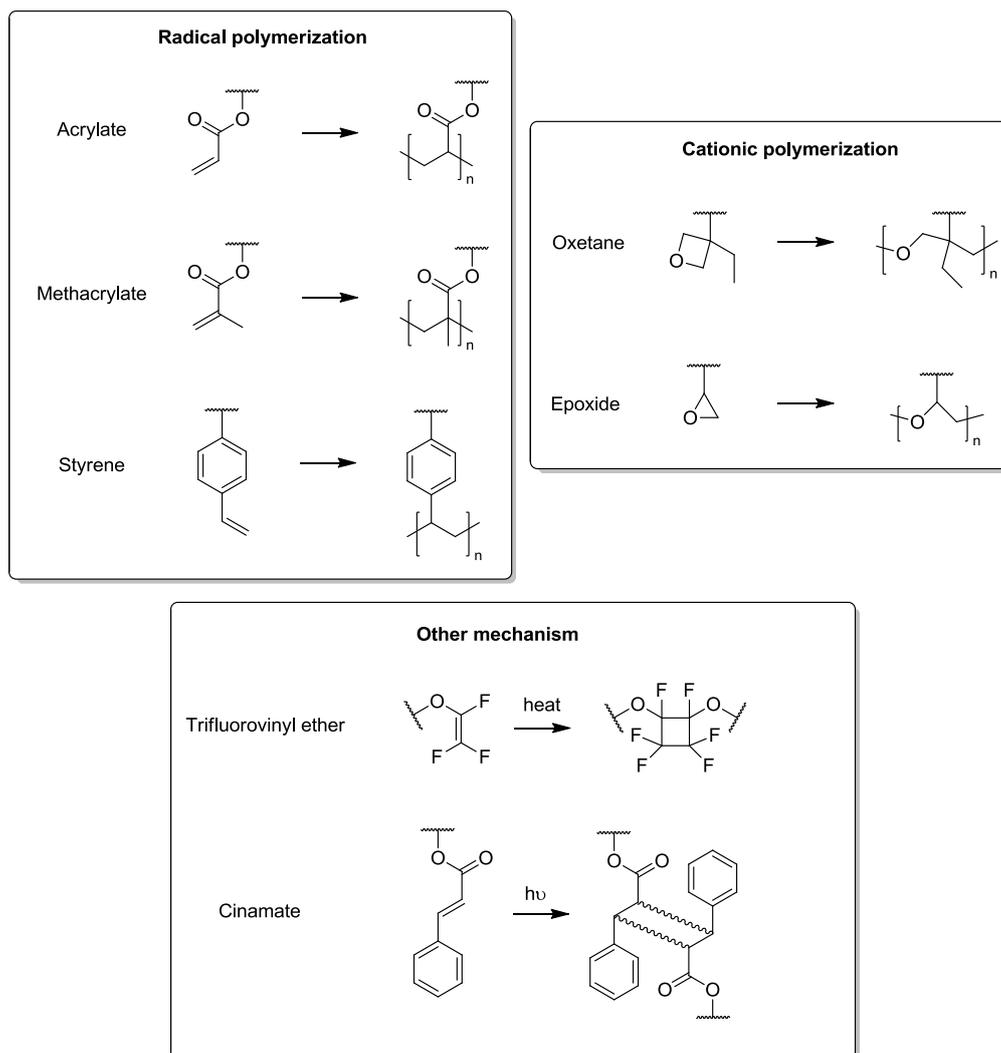


Figure 1.28 : Structures de quelques fonctions polymérisables.

Le mécanisme de polymérisation dépend des fonctions polymérisables présentes dans le matériau. Pour des soucis de concision, seuls deux mécanismes de polymérisation sont présentés ici : la polymérisation radicalaire et la polymérisation cationique. Les étapes de génération des amorceurs (radicaux dans le cas d'une polymérisation radicalaire et principalement protons dans le cas d'une polymérisation cationique) sont détaillées dans le chapitre 3 rapportant la photopolymérisation des émetteurs synthétisés.

1.5.1.2. Réaction de polymérisation radicalaire

Il s'agit d'un mécanisme en chaîne reposant sur les trois étapes habituelles de polymérisation radicalaire et impliquant des dérivés vinyliques (Figure 1.29) :

- Génération de radicaux après rupture du photoamorceur sous UV pour former un centre actif radicalaire sur la chaîne polymère ;
- Propagation de la polymérisation avec destruction de liaisons vinyliques et formation d'une liaison σ à chaque étape de propagation ;
- Terminaison de la polymérisation par recombinaison ou dismutation de deux centres actifs, conduisant à l'arrêt de la croissance de la chaîne. Dans le cas de la recombinaison, deux radicaux réagissent entre eux pour former une liaison covalente, aboutissant à une unique chaîne polymère. Dans le cas de la dismutation, il se produit un transfert d'hydrogène d'un radical vers l'autre et la formation d'une double liaison. On a alors deux chaînes polymères distinctes.

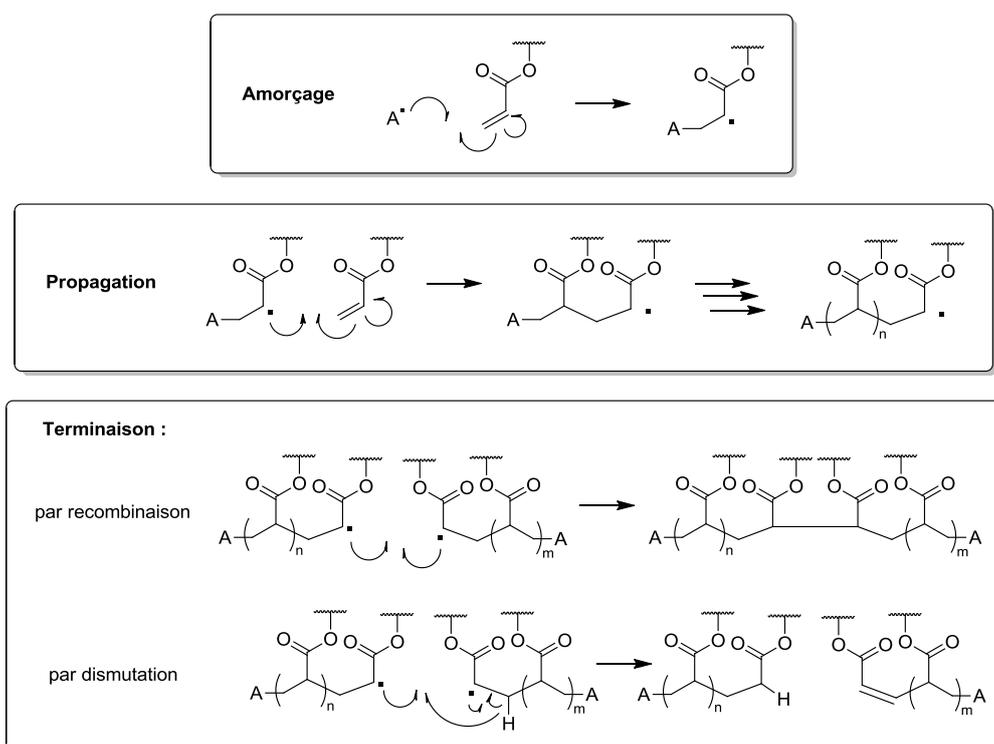


Figure 1.29 : Illustration du mécanisme de polymérisation radicalaire (avec des fonctions acrylates).

La polymérisation radicalaire en film mince est en général très rapide (seulement quelques secondes dans la plupart des cas) du fait d'une vitesse de propagation élevée, mais également d'une vitesse de terminaison élevée ¹¹⁶. Par exemple, dans le cas d'une résine acrylate, la constante de vitesse de propagation k_p est de l'ordre de $10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ et la constante de vitesse

de terminaison k_t est de l'ordre de $10^5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ¹¹⁷. Elle s'effectue généralement à température ambiante et en l'absence de dioxygène, et s'affranchit d'étape de recuit supplémentaire.

Ce type de polymérisation conduit néanmoins à une rétraction relativement importante du film mince, pouvant entraîner l'apparition de défauts, comme une augmentation de la rugosité de surface ou un craquèlement du matériau ¹¹⁸.

1.5.1.3. Réaction de polymérisation cationique

La polymérisation cationique est également un mécanisme en chaîne, impliquant des protons comme centres actifs (ou plus généralement des cations électrophiles). Les monomères les plus utilisés sont généralement des éthers et des esters cycliques (époxydes, oxétanes, lactones), ainsi que des dérivés vinyliques riches en électrons (éthers vinyliques, ou encore le n-vinylcarbazole) ¹¹⁶. Le mécanisme suivi est présenté ici sur un motif éther cyclique de type oxétane.

Dans un premier temps, l'étape d'amorçage implique une réaction acido-basique entre l'atome d'oxygène du monomère et un acide de Lewis ou de Brønsted. Ceci conduit à l'activation électrophile du monomère qui subit une ouverture par attaque nucléophile de l'atome d'oxygène d'un second monomère d'oxétane. Ces étapes de substitution nucléophile et de formation simultanée d'un carbocation par ouverture de l'éther, constituent les étapes de croissance de la chaîne. A la différence de la polymérisation radicalaire, la polymérisation cationique ne subit aucune terminaison spontanée en raison des répulsions électrostatiques entre les centres cationiques. L'étape de terminaison nécessite un anion, une molécule d'eau, ou encore un alcool (Figure 1.30).

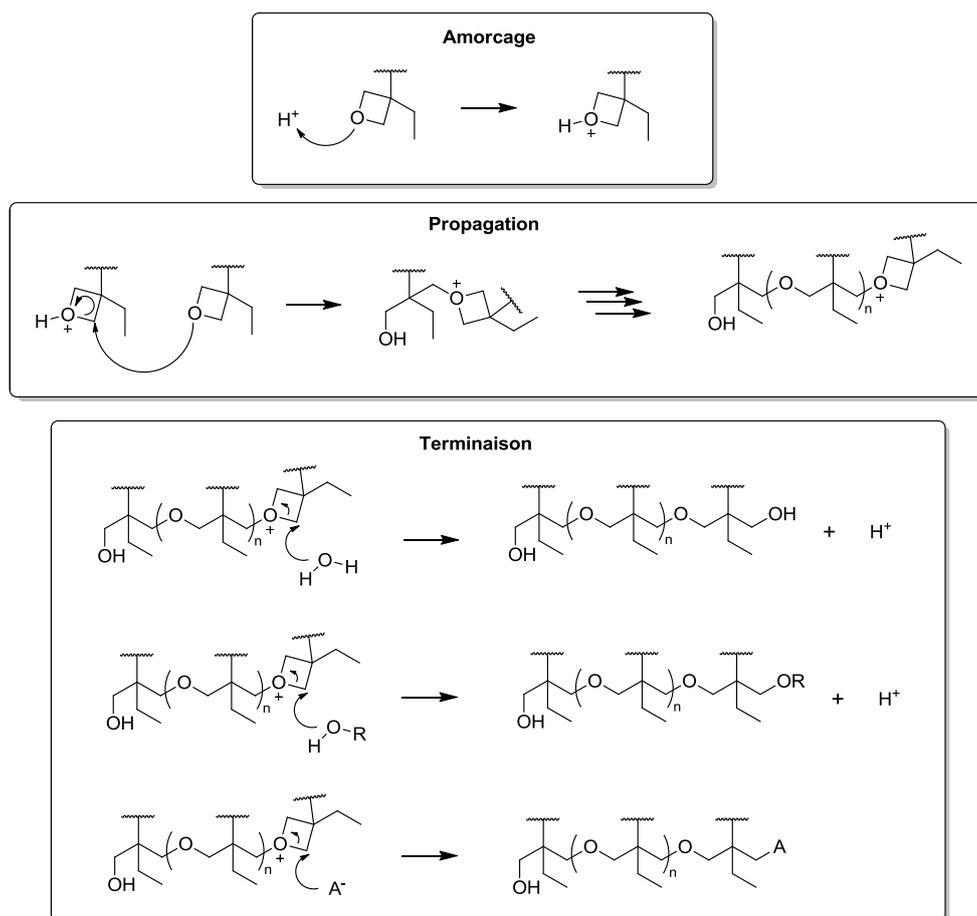


Figure 1.30 : Illustration du mécanisme de polymérisation cationique (avec des fonctions oxétanes).

Cette réaction est en général relativement lente (de l'ordre de $2.4 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à $25 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$)¹¹⁹, et nécessite parfois un chauffage afin de polymériser efficacement le matériau. Elle peut se dérouler à l'air puisque les centres actifs mis en jeu ici sont inertes vis-à-vis du dioxygène, même si certains mécanismes de génération des amorceurs, non présentés ici, le sont. Il faut toutefois s'affranchir de l'humidité de l'air, celle-ci pouvant conduire à des réactions de transfert ou de terminaison parasites.

Enfin, cette polymérisation s'accompagne d'une très faible rétraction du film, limitant l'apparition de défauts superficiels majeurs.

1.5.2. Utilisation de matériaux photopolymérisables au sein de structures OLEDs

Comme indiqué précédemment, la photopolymérisation de couches minces déposées par voie liquide est explorée depuis quelques années afin de réaliser des OLEDs par voie liquide. Il est ainsi possible de réaliser plusieurs dépôts liquides successifs sans problème de dissolution des couches inférieures.

Cette approche a dans un premier temps été appliquée à des polymères linéaires, afin de réticuler les chaînes entre elles. Elle a récemment été étendue à de petites molécules intégrant plusieurs fonctions polymérisables dans leur structure, principalement pour des applications dans le transport de trous. Suite au succès de ces nouveaux matériaux dont certains sont maintenant commercialisés, des travaux visant à mettre au point une approche similaire pour les couches émissives ont été développés.

1.5.2.1. Polymères réticulés

Les premiers polymères réticulés utilisés dans des architectures OLEDs avaient pour but de stabiliser le film mince et d'empêcher la formation d'agrégats. Par exemple, les polyalkylfluorènes sont connus comme étant des polymères émissifs ayant tendance à présenter une bande d'émission supplémentaire après recuit du film, due à la formation d'agrégats et à l'oxydation du polymère aboutissant à la formation de défauts sous forme de fluorenones ¹²⁰. Il a été démontré qu'en incorporant des groupes vinyles thermoréticulables aux extrémités des chaînes polymériques (Figure 1.31 ; **Polym4**) et en réticulant ce matériau par voie radicalaire après dépôt, la formation d'agrégats était inhibée et l'émission du matériau stabilisée vis-à-vis des recuits ¹²¹. En 2001, Marsitzky *et al* démontraient qu'une architecture OLED multicouche à base de polymères déposés par voie liquide pouvait être facilement obtenue en stabilisant les couches par réticulation ¹²². Cette OLED était composée de trois films polymériques dont deux comportant à nouveau des unités styrényles thermoréticulables selon un processus radicalaire : une couche de PEDOT-PSS en tant que couche injectrice de trous, un polymère réticulable basé sur un motif triarylamine (**Polym5**) en tant que couche transportrice de trous, et un polymère réticulable basé sur un motif fluorène (**Polym6**) en tant que couche émissive. Cette approche a également été utilisée afin de stabiliser un mélange de deux polymères différents et ainsi prévenir les phénomènes de ségrégation ¹²³.

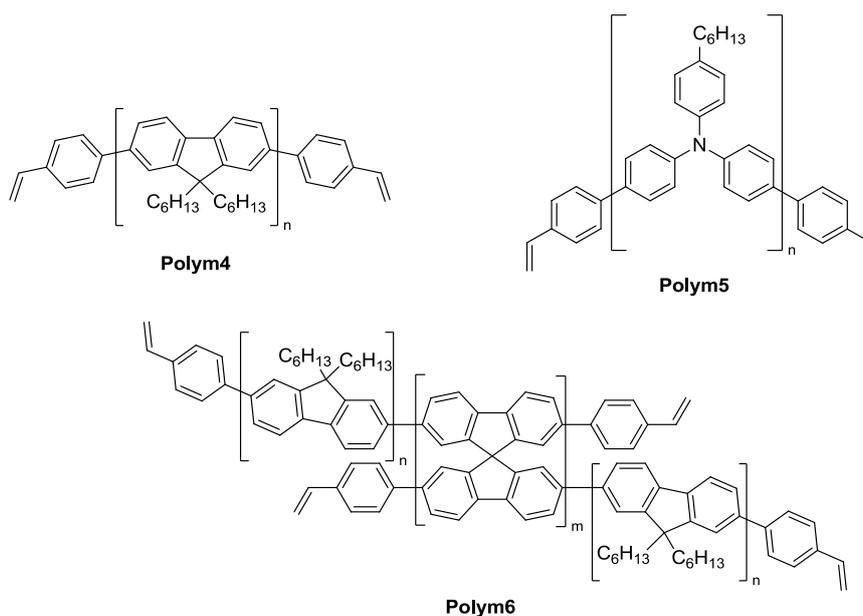


Figure 1.31 : Quelques exemples de polymères réticulables utilisés au sein de dispositifs OLEDs.

Aux côtés des groupes styrényles, de nombreuses autres groupes réticulables sont également employés, que ce soit par activation thermique (trifluorovinyléther), ou lumineuse (cinnamate, oxétane) (Figure 1.28) ^{115,124,125}.

1.5.2.2. Petites molécules photopolymérisables en tant que HTL

Les premiers exemples de petites molécules photopolymérisables au sein de structures OLEDs concernaient des couches transportrices de trous (Figure 1.32). La plupart d'entre elles impliquent des motifs oxétanes et donc une activation cationique ^{114,126}. De plus rares exemples impliquent des motifs styrényles ^{127,128} ou acrylates ¹²⁹.

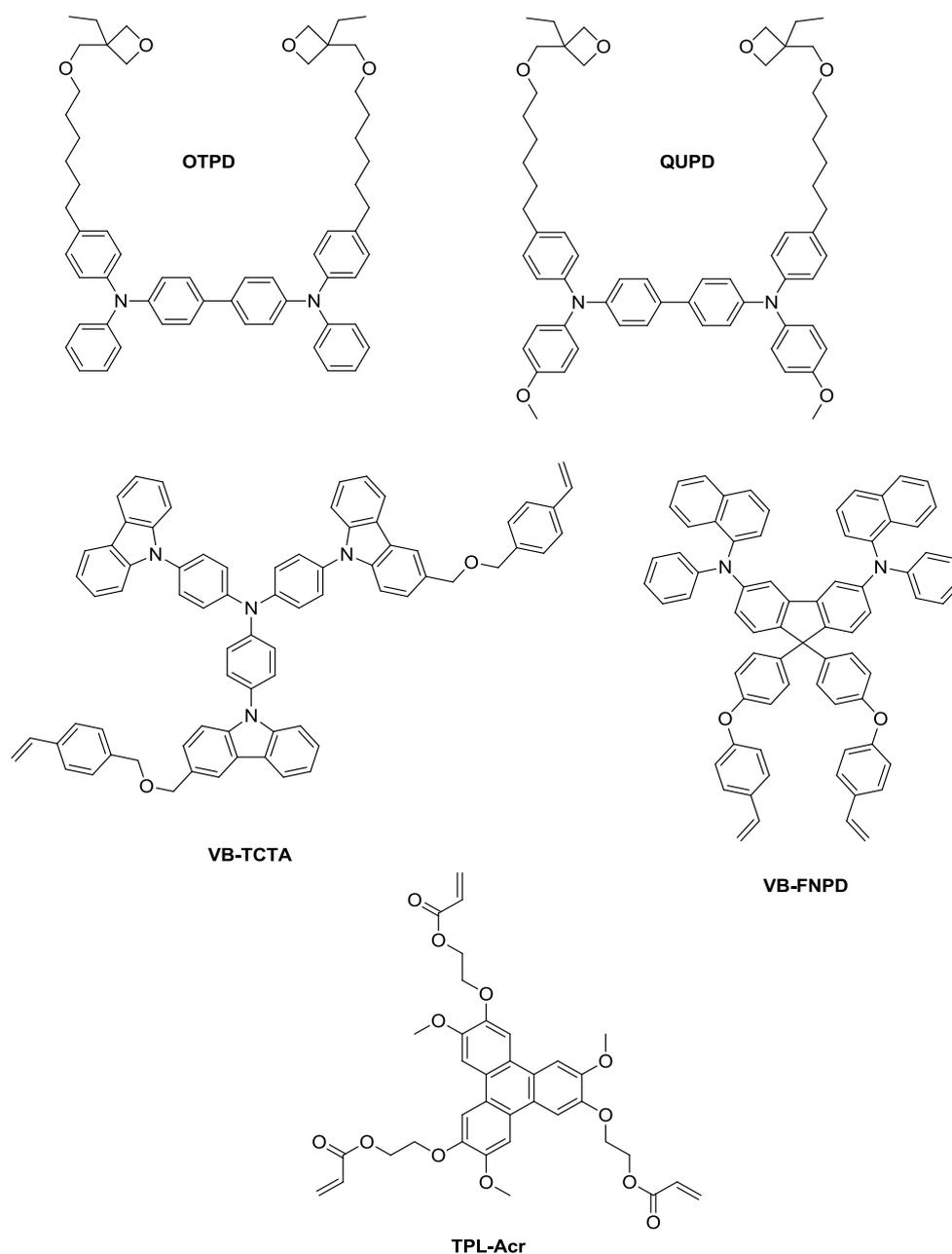


Figure 1.32 : Exemples de petites molécules photopolymérisables utilisées en tant que couches transportrices de trous.

La synthèse de composés transporteurs de trous photopolymérisables est relativement aisée et nécessite le greffage de fonctions polymérisables sur des structures possédant un caractère électro-donneur. Le **VB-TCTA** est par exemple basé sur la structure du **TCTA** à laquelle deux unités styrényles ont été ajoutées. De même pour le **VB-FNPD**, dérivé du **SNPB** (voir section 1.2.2.1).

Il est tout de même important de choisir judicieusement la longueur de la chaîne aliphatique séparant la fonction polymérisable du cœur π -conjugué : un lien trop court rend la polymérisation peu efficace et/ou conduit à la formation d'agrégats lors du dépôt du film mince.

À l'inverse, un lien trop long, et donc isolant car aliphatique, amène à une diminution importante des propriétés de conduction du matériau.

Il est à noter que certains de ces matériaux possèdent des performances correctes et font actuellement l'objet d'applications commerciales (QUPD et OTPD notamment).

1.5.2.3. Petites molécules photopolymérisables en tant que EML

La stratégie décrite pour les molécules des couches HTL a été appliquée à des composés émissifs (Figure 1.33). La mise au point des composés est plus complexe du fait des propriétés photoactives (photoréticulation et émission) des matériaux résultants. En effet, la polymérisation du film se fait sous irradiation UV-visible, ce qui peut entraîner une dégradation des propriétés d'émission du matériau sous forte fluence ou une désactivation du photoamorçage par transfert d'énergie vers le fluorophore.

C'est pourquoi les tous premiers travaux réalisés se sont concentrés sur des dérivés du complexe **Alq₃**, connu pour leur stabilité photochimique¹³⁰. Ce composé incorporait des motifs méthacrylates en tant que fonctions polymérisables (**Alq₃-Meth**).

D'autres travaux ont porté sur la synthèse d'un dérivé de triphénylène photopolymérisable substitué par des groupes oxétanes (**PCTP**)¹³¹.

De même, des composés phosphorescents possédant des fonctions oxétanes ont été développés (**Ir_1** et **Ir_2**). Afin de réaliser un dispositif OLED, ils ont été dilués dans une matrice à base de QUPD, petite molécule photopolymérisable habituellement utilisée pour ses propriétés de transport de trous (Figure 1.33)¹³²⁻¹³⁴.

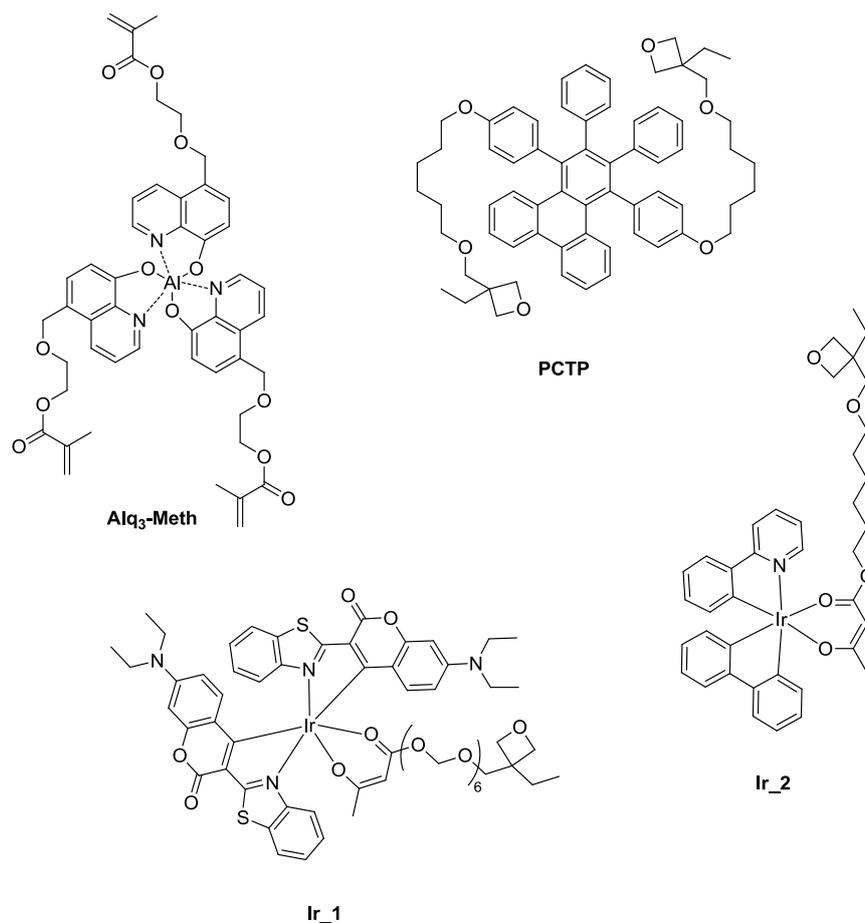


Figure 1.33 : Petites molécules photopolymérisables utilisées en tant qu'émetteurs au sein de structures OLEDs ¹³⁵.

Ces nouveaux matériaux émissifs ont ainsi abouti à la réalisation d'OLEDs phosphorescentes dont la couche émissive était stabilisée par photopolymérisation. Il est ainsi possible d'imaginer des OLEDs dont les couches organiques sont successivement déposées par voie liquide jusqu'à la couche transportrice d'électrons. Toutefois, les performances de ces systèmes sont très faibles. En effet, dans le cas du **PCTP**, l'efficacité lumineuse de l'OLED obtenue est seulement de 0,28 cd.A⁻¹. L'utilisation du composé phosphorescent **Ir₁** permet d'atteindre des performances plus élevées (18,4 cd.A⁻¹), mais toujours très inférieures à celles de dispositifs déposés par évaporation ¹³⁵. De plus, ces travaux se limitent à une seule structure d'émetteurs, aboutissant à des systèmes monochromes.

1.6. Conclusion

Lors de précédents travaux, des dispositifs électroluminescents ont été réalisés⁶³. Ceux-ci intégraient des triarylamines à transfert de charge en tant que composés émissifs. L'utilisation de ce type d'architecture moléculaire a abouti à la réalisation de films minces émissifs possédant un caractère amorphe, et pouvant être réalisé par évaporation ou par voie liquide.

Il apparaît alors intéressant de modifier ces molécules afin d'incorporer des propriétés de photopolymérisation, permettant de rendre insoluble la couche émissive après son dépôt par voie liquide. En effet, contrairement aux matériaux transporteurs de trous photopolymérisables qui sont très étudiés et dont certains sont actuellement commercialisés (voir section 1.5.2.2), les matériaux émissifs photopolymérisables sont peu nombreux et ne font actuellement pas l'objet d'applications commerciales.

De plus, les triarylamines à transfert de charge sont tout indiquées pour de telles applications : leur caractère amorphe ainsi que leur très grande solubilité dans les solvants organiques facilitent le dépôt par voie liquide (à la tournette ou par impression jet d'encre). La possibilité de modifier la force du transfert de charge par modification du groupe électro-accepteur permet également d'obtenir des spectres d'émission très différents, ouvrant des perspectives dans le développement de systèmes multicolores et plus seulement de systèmes monochromes comme décrit dans les travaux précédents (voir section 1.5.2.3). La forte similarité structurale des molécules émissives représentera un atout pour envisager la fabrication de couches minces émettant une lumière blanche par simple mélange des différents émetteurs.

Chapitre 2 :
Ingénierie moléculaire, synthèse et
caractérisations

2.1. Introduction	75
2.2. Ingénierie moléculaire	76
2.3. Molécules de première et seconde génération.....	80
2.3.1. Synthèse.....	80
2.3.1.1. Stratégie et rétro-synthèse.....	80
2.3.1.2. Synthèse du précurseur Br-CHO	81
2.3.1.3. Synthèse de l'ester boronique et couplages de Suzuki-Miyaura.....	82
2.3.1.4. Dérivation du groupe électro-accepteur.....	84
2.3.2. Caractérisations.....	87
2.3.2.1. Caractérisations structurales	87
2.3.2.2. Caractérisations photo-physiques.....	88
2.3.2.2.1. Spectroscopies d'absorption et de fluorescence UV-visible stationnaires ...	88
2.3.2.2.2. Mesures de fluorescence résolue en temps	91
2.3.2.2.3. Simulations numériques.....	94
2.3.2.3. Caractérisations électrochimiques.....	97
2.3.3. Conclusion.....	102
2.4. Molécules de troisième génération.....	104
2.4.1. Synthèse.....	104
2.4.1.1. Stratégie et rétro-synthèse.....	104
2.4.1.2. Synthèse de l'acide boronique et couplage de Suzuki-Miyaura	107
2.4.1.3. Dérivation du groupe électro-accepteur.....	108
2.4.1.4. Addition des fonctions photo-polymérisables	110
2.4.2. Caractérisations.....	112
2.4.2.1. Caractérisations structurales	112
2.4.2.2. Caractérisations photophysiques	113
2.4.2.2.1. Spectroscopies d'absorption et de fluorescence UV-visible stationnaires	113
2.4.2.2.2. Mesures de fluorescence résolue en temps	116
2.4.2.2.3. Simulations numériques.....	118
2.4.2.3. Caractérisations électroniques.....	121
2.5. Conclusion.....	124

2.1. Introduction

Comme indiqué dans l'introduction de ce mémoire, ces travaux de thèse ont pour objectifs l'élaboration de matériaux émissifs photopolymérisables et la fabrication de diodes électroluminescentes organiques dont plusieurs couches organiques sont déposées par voie liquide. Cette approche permet d'envisager un dépôt ultérieur en solution de la couche transportrice d'électrons sans risque d'altération des couches inférieures et notamment de la couche émissive constituée de petites molécules. Elle s'inspire de précédents travaux menés sur des couches transportrices de trous, déposées selon un procédé en solution puis photopolymérisées¹³⁶. Bien qu'il existe de rares travaux adaptant cette approche aux couches émissives^{130-133,137}, aucun matériau commercial ne satisfait pleinement aux critères désirés à l'heure actuelle. Ces composés émissifs doivent en effet posséder différentes propriétés afin de présenter un intérêt : ils doivent être faciles à synthétiser à partir de précurseurs bon marché, présenter une homogénéité structurale élevée, posséder un caractère amorphe et présenter une photostabilité vis-à-vis des conditions d'exposition utilisées pour la photopolymérisation. C'est pourquoi la synthèse de matériaux émissifs à base de petites molécules fluorescentes a été entreprise afin de remplir les critères exigés.

Dans un premier temps, nous allons décrire la démarche d'ingénierie moléculaire suivie pour construire les molécules émissives photopolymérisable. Il s'agira ensuite de présenter les voies de synthèse ainsi que les propriétés thermiques, photophysiques (en solution et en film mince) et électrochimiques de l'ensemble des composés obtenus.

2.2. Ingénierie moléculaire

L'architecture moléculaire des émetteurs synthétisés lors de ces travaux est basée sur un centre triarylamine riche en électrons (motif électro-donneur) et π -conjugué à un groupe pauvre en électrons (motif électro-attracteur) (Figure 2.1). Cette architecture est inspirée de travaux précédents portant sur la fabrication de diodes électroluminescentes organiques monochromes et blanches dont la couche émissive a été déposée par évaporation sous vide.⁶³ Ces dispositifs présentaient un rendement quantique externe de 1,2 % et une couleur d'émission très proche du blanc pur avec des coordonnées CIE de (0,34 ; 0,34) remarquablement stable sur une large gamme de luminances (entre 600 et 1200 cd.m⁻²).

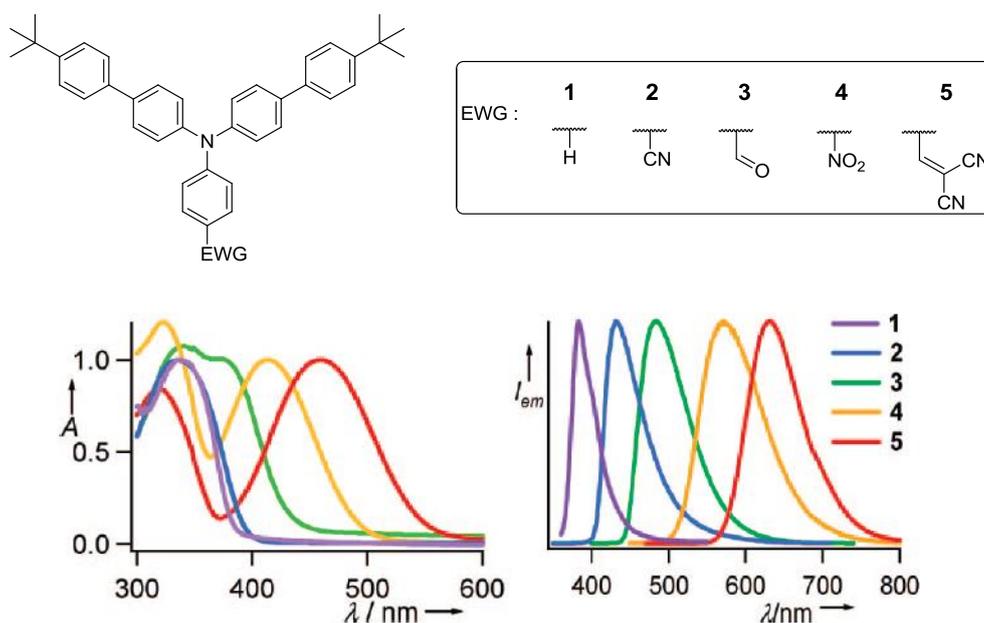


Figure 2.1 : Exemple de modulation des propriétés d'émission de composés sous forme de film mince par modification du groupe électro-attracteur EWG ($\lambda_{exc} = 343$ nm)¹³⁸.

Les propriétés de ces composés fluorescents ont précédemment été étudiées¹³⁸. L'encombrement stérique de la molécule, provoqué par la configuration en hélice de la triarylamine centrale ainsi que par les fonctions *tert*-butyles, inhibe tout effet d'agrégation, conférant au matériau des propriétés amorphes. De plus, l'existence d'un fort transfert de charge provoque un large déplacement de Stokes dû à des différences structurales importantes entre l'état fondamental S_0 et l'état excité radiatif S_1 . Le faible recouvrement entre les spectres d'absorption et d'émission limite ainsi les effets de filtre interne et de transfert d'énergie pouvant survenir à l'état solide, du fait de la concentration élevée en molécules émettrices, ce qui nous a permis d'utiliser ce composé pur, c'est-à-dire sous forme de films minces non dopés.

Ces nouveaux matériaux émissifs sont appelés à être façonnés sous forme de couches minces au sein d'un dispositif électroluminescent en utilisant une technique de dépôt par voie liquide. Afin d'éviter leur solubilisation suite au dépôt ultérieur de couches supérieures par voie liquide (dite encore humide), les matériaux sont rendus insolubles par photoréticulation en phase solide.

Pour cela, il existe deux principales stratégies que sont la thermopolymérisation et la photopolymérisation. La première méthode utilise un amorçage thermique (le film est porté à haute température, souvent au-delà de la transition vitreuse pour apporter suffisamment de mobilité aux chaînes et amorcer la réaction de polymérisation) alors que la seconde méthode utilise un amorçage sous irradiation lumineuse (un amorceur préalablement incorporé au film en quantité catalytique se décompose par absorption d'un photon, générant des centres actifs qui amorcent le processus de polymérisation).

La stratégie retenue pour ces travaux est la photopolymérisation. Ce choix s'explique pour deux raisons. D'une part, les températures d'activation élevées de la thermopolymérisation peuvent être délétères pour l'empilement organique et dégrader les matériaux précédemment déposés. Dans certains cas, il a été démontré qu'un chauffage supérieur à 150°C d'un film polymérisé de QUPD (matériau transporteur de trous photopolymérisable) entraînait une diminution importante de sa conductivité ¹³⁹. D'autre part, le fait d'utiliser un rayonnement lumineux pour activer la réaction de polymérisation permet de contrôler la dose localement apportée et de sélectionner les zones à irradier *via* l'utilisation de masques, ouvrant la voie à la photolithographie et à un multiplexage des composés fluorescents.

Afin de réaliser cette photopolymérisation en phase solide, il est indispensable de disposer sur la structure des composés émetteurs d'une ou de plusieurs fonction(s) photopolymérisable(s) susceptibles de réagir entre elles et de créer un réseau moléculaire insoluble. Notre choix s'est principalement porté sur trois fonctions polymérisables différentes : acrylate, méthacrylate, et oxétane (Figure 2.2).

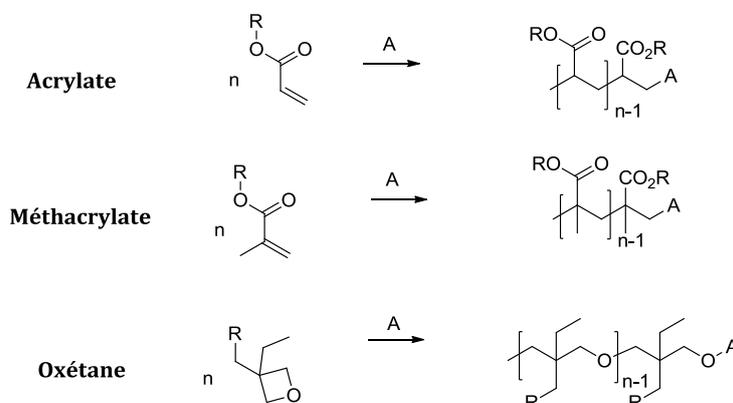


Figure 2.2 : Structures des trois fonctions polymérisables utilisées lors de ces travaux et des polymères obtenus après activation thermique ou photochimique en présence d'un amorceur A.

Toutes ces fonctions polymérisent selon un processus de polymérisation en chaîne. Tandis que les fonctions acrylate et méthacrylate suivent un processus radicalaire, la fonction oxétane est impliquée dans un processus cationique. Ces fonctions, notamment oxétane ^{140,139,141} et méthacrylate ^{142,130}, ont en effet déjà fait leur preuve dans la littérature au niveau de la conception de matériaux transporteurs de trous dans des OLEDs grâce à l'utilisation de petites molécules photo-polymérisables. Chacune des réactions impliquées présente ses avantages et ses inconvénients, décrits précédemment (cf. partie 1.5.1). Nous avons souhaité ici tester

également la réactivité de la fonction acrylate, dont la cinétique de polymérisation est rapportée comme étant plus élevée ¹⁴³.

Trois générations de composés ont été synthétisées. L'architecture envisagée pour la première génération comprend un coeur triarylamine jouant le rôle de centre électro-donneur, conjugué *via* une entité phényle à un centre électro-accepteur de type cyanovinylidène, comportant en outre une fonction ester. Une fonction polymérisable est greffée à la fonction ester par une chaîne aliphatique, jouant le rôle d'espaceur non conjugué, indispensable pour éviter des transferts d'électron potentiellement délétères pour l'émission. Tout comme dans les travaux antérieurs, deux substituants *tert*-butyles en position 4 et 4' des branches biphényles préviennent des risques d'agrégation (Figure 2.3).

La deuxième génération possède deux groupes carbazolyles supplémentaires par rapport à la première génération. Ce motif présente des propriétés de transport de charge intéressantes et est très utilisé en électronique plastique, principalement au sein des couches transportrices de trous, sous forme de polymère (le poly(N-vinylcarbazole) par exemple) ^{144,145} ou bien sous forme de petites molécules ¹⁴. Des composés émissifs comportant des motifs carbazolyles et présentant un spectre de fluorescence large ont également été rapportés ¹⁴⁶. Il est en effet intéressant de disposer de spectres d'émission larges afin d'obtenir une couleur d'émission proche d'un blanc pur lors de la fabrication d'une OLED blanche : deux émetteurs voire un seul s'avère dans ce cas nécessaire pour couvrir l'ensemble du spectre visible.

Cette deuxième génération présente également quatre groupes *tert*-butyles au lieu des deux substituants dans la génération précédente. L'encombrement stérique au niveau du squelette moléculaire est suffisant pour éviter l'agrégation des cycles aromatiques présents en plus grand nombre, et par conséquent pour conserver le caractère amorphe du matériau.

La troisième génération présente comme principal intérêt de posséder deux fonctions polymérisables par molécule. En effet, afin d'obtenir un système insoluble après polymérisation, il est indispensable de créer un réseau moléculaire tridimensionnel dont la solubilisation est très difficile. Ceci est rendu possible en utilisant plus d'une fonction polymérisable par molécule.

Dans cet objectif, les groupes *tert*-butylphényles sont remplacés chacun par deux groupes benzyliques, dotés d'un centre asymétrique comportant un groupe méthyle et un alkoxy-carbonyle. Ce dernier groupe permet d'introduire la fonction polymérisable *via* un espaceur de type succinate. Le bras succinate éloigne non seulement les fonctions polymérisables du cœur émissif mais leur confère également une mobilité accrue, facilitant la polymérisation en phase solide. Cette nouvelle architecture peut accueillir différents groupes électro-attracteurs, initialement impliqués dans le greffage des fonctions photopolymérisables. De la sorte, l'amplitude du transfert de charge à l'état excité, et par conséquent la couleur d'émission du matériau sont aisément modulées. Les groupes électro-attracteurs retenus sont une unité ester (émission bleue), une unité aldéhyde (émission verte) et une entité dicyanovinylidène (émission rouge-orange) afin d'ouvrir la voie vers la fabrication de mélanges dotés d'une émission blanche (Figure 2.3).

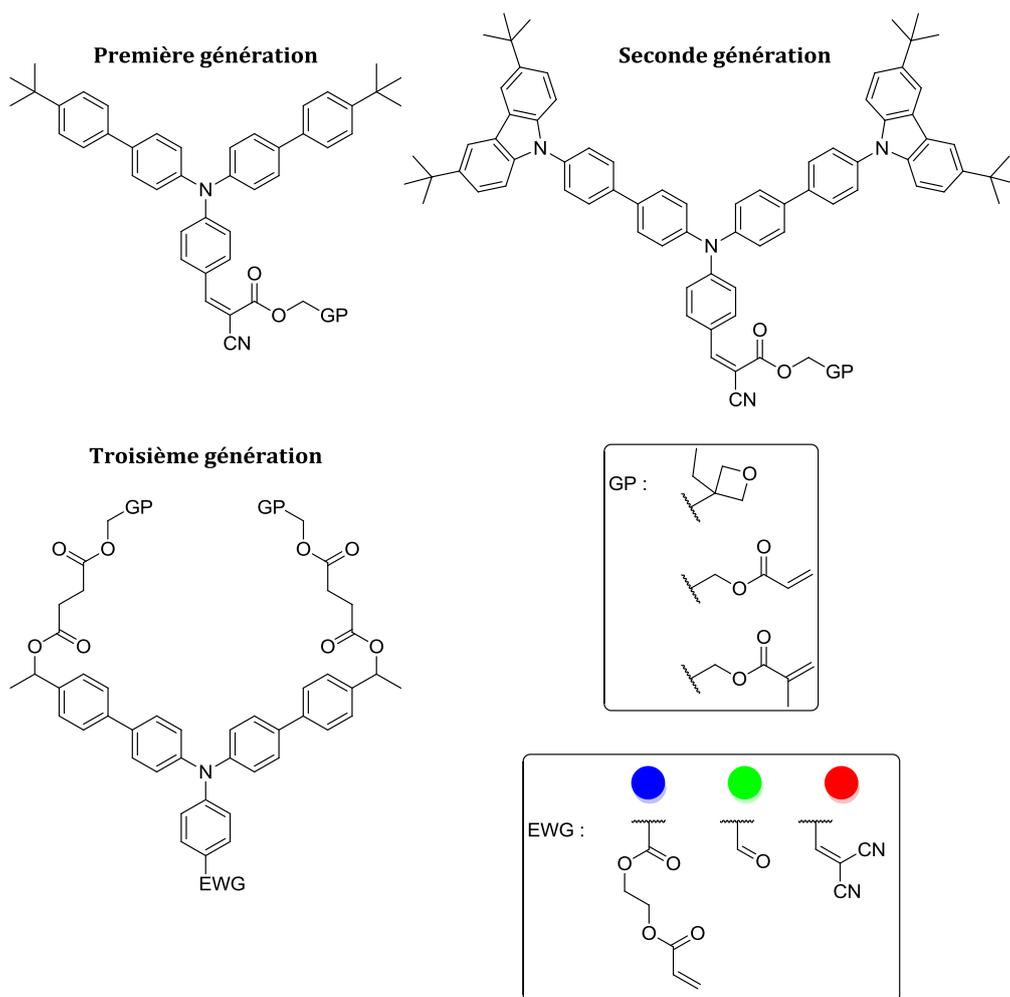


Figure 2.3 : Structure des molécules photopolymérisables synthétisées comportant un groupe polymérisable (GP) et différents groupes électro-attracteurs (EWG).

2.3. Molécules de première et seconde génération

2.3.1. Synthèse

2.3.1.1. Stratégie et rétro-synthèse

Les composés des deux premières générations diffèrent par la seule nature de leurs substituants terminaux (*tert*-butyles ou bis(4-*tert*-butylcarbazolyles)). Pour des questions de rapidité de synthèse, il aurait été intéressant d'introduire dans un premier temps le groupe photopolymérisable (GP) et de ne dériver le squelette que dans un second temps pour générer les deux familles de composés. Néanmoins, la grande réactivité du groupe photopolymérisable nous a conduits à privilégier son introduction en toute fin de synthèse. Son greffage requiert deux étapes. La fonction polymérisable est insérée dans des conditions douces pour éviter des polymérisations parasites grâce à une réaction d'estérification à température ambiante. Celle-ci est réalisée à partir d'un précurseur doté d'une fonction acide carboxylique, elle-même préalablement introduite par réaction de Knoevenagel entre l'acide cyanoacétique et la fonction aldéhyde des composés émetteurs (Figure 2.4).

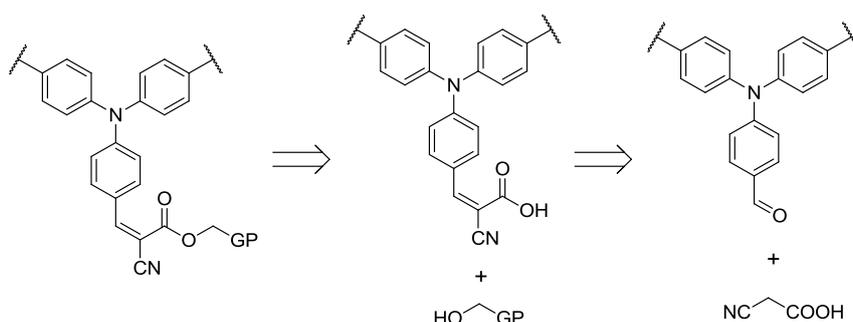


Figure 2.4 : Rétro-synthèse des molécules de première et de seconde générations pour l'introduction du groupe photopolymérisable à partir des composés aldéhydiques précurseurs.

Afin d'économiser les efforts de synthèse, les deux générations sont toutes deux synthétisées à partir du même précurseur, le 4-di(4-bromophényl)aminobenzaldéhyde (abrégié **Br-CHO** dans le reste du manuscrit). Les groupes phényles et carbazolyles sont insérés par couplage aromatique croisé de Suzuki-Miyaura (Figure 2.5). Cette réaction, catalysée par un complexe de palladium, se fait entre un dibromure d'aryle et un acide arylboronique commercial (1^{ère} génération) ou synthétisé au laboratoire (2nde génération).

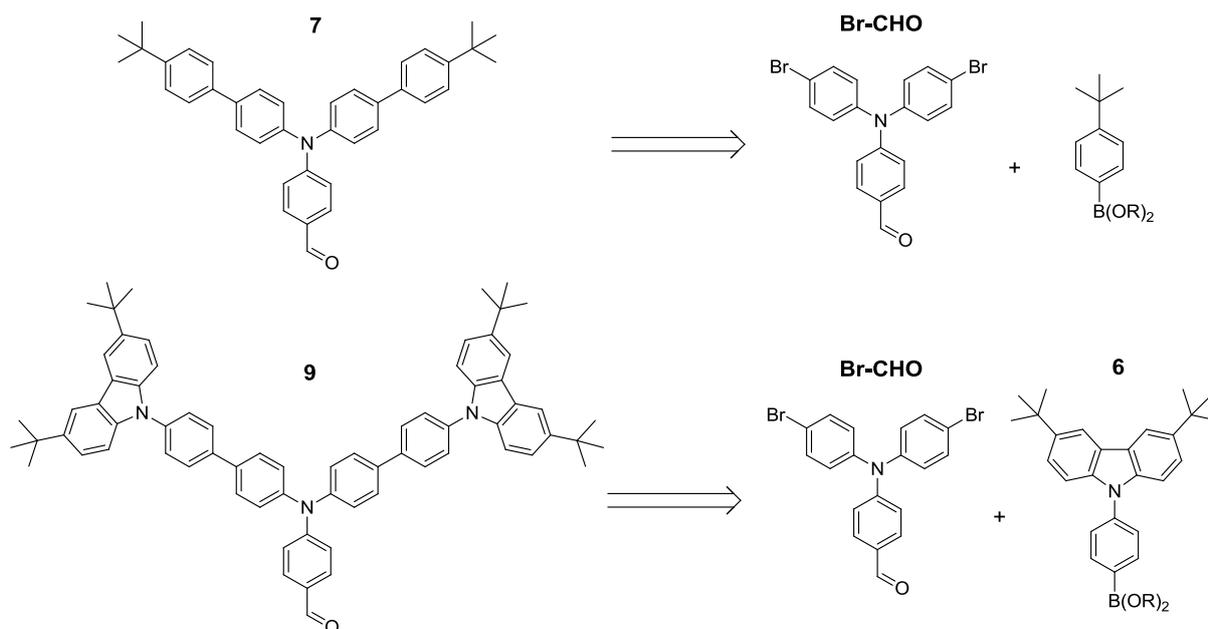


Figure 2.5 : Rétro-synthèse du cœur fluorescent des composés de première et seconde génération.

2.3.1.2. Synthèse du précurseur Br-CHO

La synthèse de ce précurseur suit un protocole déjà décrit dans la littérature^{138,147,148}. Elle est réalisée en trois étapes à partir de la diphenylamine commerciale (Figure 2.6). La première étape consiste en une double bromation via une substitution électrophile aromatique impliquant deux équivalents de N-bromosuccinimide (NBS) dans le diméthylformamide (DMF)¹⁴⁹. La deuxième étape est une condensation de la cyclohexa-1,4-dione sur l'amine secondaire catalysée par l'acide *p*-toluènesulfonique (APTS) et suivie d'une aromatisation par déshydratation¹⁴⁷. L'utilisation d'un montage de Dean-Stark permet l'élimination progressive de l'eau générée au cours de la réaction et formant un hétéroazéotrope avec le toluène utilisé comme solvant, ce qui déplace l'équilibre vers la formation d'une triarylamine stable et permet par conséquent d'obtenir des rendements de conversion quasi-quantitatifs. L'acylation de la triarylamine en aldéhyde est réalisée sous atmosphère inerte grâce à une réaction de Vilsmeier-Haack en présence de cinq équivalents de trichlorure de phosphoryle. Une seule acylation a lieu en raison du caractère fortement désactivant du groupe carbonyle introduit.

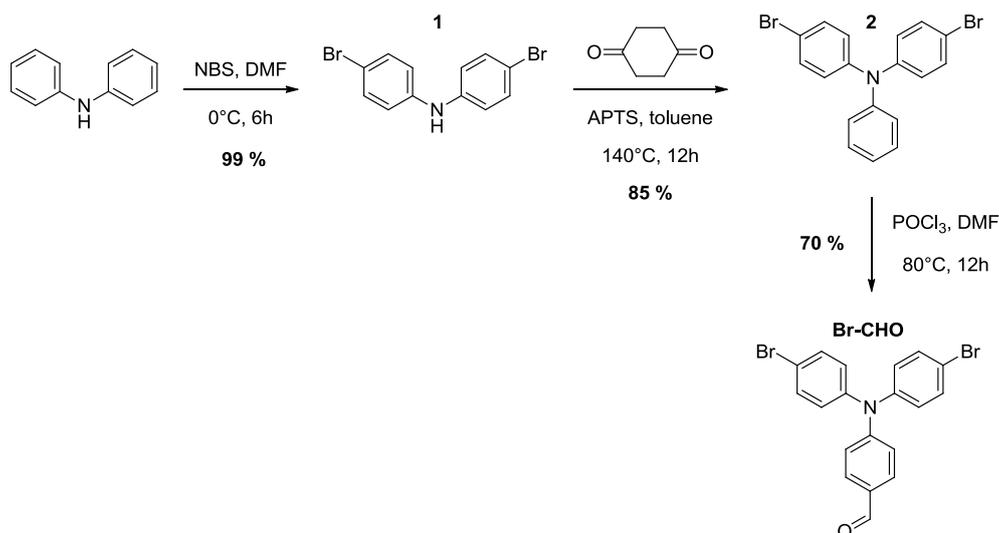


Figure 2.6 : Synthèse du composé **Br-CHO**.

Le composé **Br-CHO** est alors utilisé pour synthétiser les composés de première et de deuxième générations en recourant à un couplage aromatique croisé de Suzuki-Miyaura. Ce précurseur interviendra également dans la synthèse des composés de troisième génération (voir partie 2.3.1.2).

2.3.1.3. Synthèse de l'ester boronique et couplages de Suzuki-Miyaura

Le couplage pallado-catalysé de Suzuki-Miyaura nécessite l'utilisation d'un acide arylboronique. Celui utilisé pour la synthèse des molécules de première génération est commercial, ce qui facilite les travaux. La synthèse de la seconde génération impose toutefois l'utilisation d'un acide arylboronique non disponible commercialement. Il est par conséquent nécessaire de l'obtenir à partir d'un précurseur peu onéreux, le carbazole.

Ce travail s'effectue en trois étapes (Figure 2.7) et s'appuie sur des protocoles issus de la littérature ¹⁵⁰. La première réaction est une double alkylation de Friedel-Crafts du carbazole par le chlorure de *tert*-butyle activé par le trichlorure d'aluminium (AlCl_3), jouant le rôle d'acide de Lewis. Cette étape permettant d'aboutir au composé disubstitué **3** est un peu délicate en raison de la formation d'un adduit entre AlCl_3 et l'atome d'azote du carbazole ; une trop forte augmentation du nombre d'équivalents d' AlCl_3 conduit par ailleurs à une polysubstitution indésirable suite à un caractère très activant des groupes *tert*-butyles ^{151,152}. La seconde étape est un couplage d'Ullmann à hautes températures entre le carbazole **3** et le 4-bromo-1-iodobenzène en présence de cuivre et de carbonate de potassium. Le nitrobenzène, solvant polaire à haute température d'ébullition et non complexant, est utilisé et éliminé en fin de réaction par entraînement à la vapeur puisqu'il forme un hétéroazéotrope avec l'eau. Un éther couronne (18-C-6) est également utilisé afin d'activer les ions carbonates en chélatant les ions potassium associés aux ions carbonates et ainsi accroître leur basicité pour déprotoner le carbazole.

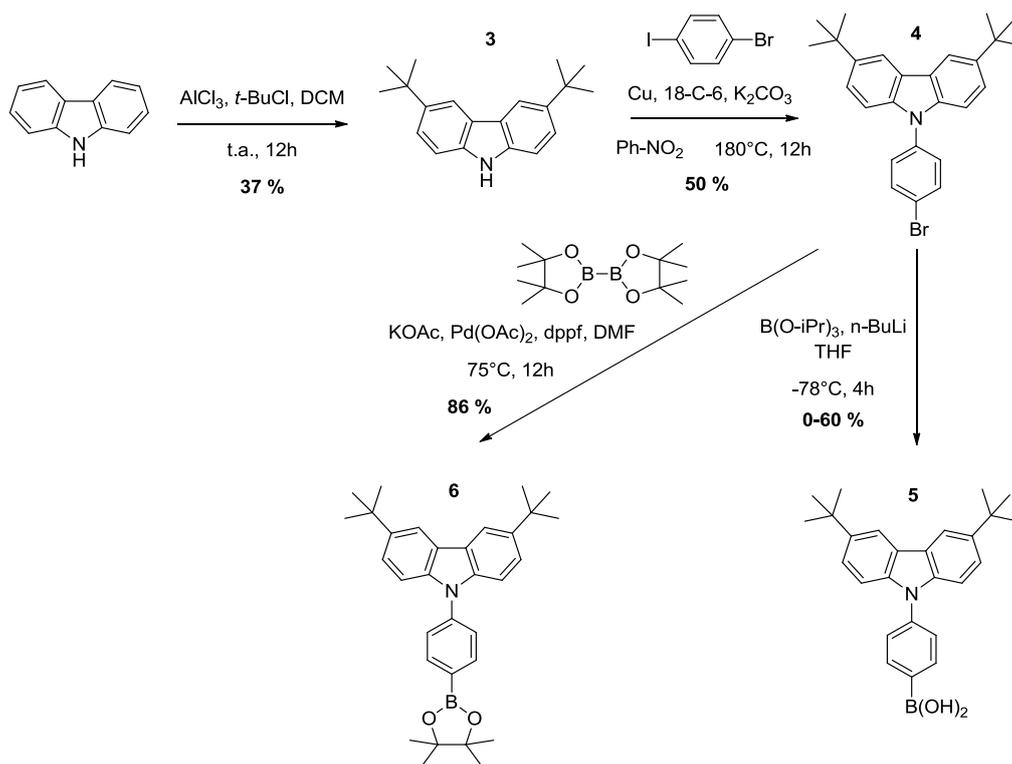


Figure 2.7 : Synthèse du dérivé arylboronique 6.

La dernière étape consiste à transformer la liaison carbone-brome du carbazole 4 en liaison carbone-bore. Nous avons initialement réalisé cette réaction en effectuant un échange halogène-métal *via* l'utilisation de *n*-butyllithium à basse température^{150,153}. L'acide boronique 5 est ensuite généré par addition de triisopropyl borate dans le milieu réactionnel avant retour à température ambiante. Cette réaction est toutefois délicate à réaliser et présente des rendements très aléatoires (compris entre 0 et 80 %), rendant la synthèse à grande échelle difficile. Nous avons attribué ces difficultés à l'instabilité de l'acide boronique compte-tenu du caractère électrodonneur du carbazole et de sa grande réactivité dès lors que les conditions réactionnelles n'étaient pas optimales. C'est pourquoi nous avons envisagé une deuxième approche. Celle-ci consiste à synthétiser un ester boronique *via* un couplage pallado-catalysé¹⁵⁴. Cet ester boronique est obtenu par réaction du dérivé bromé précédemment obtenu avec le bis(pinacolato)diborane en présence d'un complexe de palladium(0) et d'acétate de potassium. Cette réaction est plus aisée à mettre en oeuvre que la précédente et s'accompagne d'un rendement élevé (entre 80 et 90 %). Il devient alors possible de réaliser le couplage de Suzuki-Miyaura sur l'ester boronique 6.

Ce couplage pallado-catalysé se fait dans des conditions inertes afin de prévenir l'oxydation irréversible du catalyseur par le dioxygène de l'air. Pour la première génération de molécules, l'acide boronique utilisé étant commercial, le couplage peut être réalisé dans des conditions standards (milieu toluène-méthanol, chauffage à 80°C)¹³⁸ : la réaction est catalysée par le complexe de tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) commercial et la base utilisée est une solution aqueuse de carbonate de sodium de concentration 2 mol.L^{-1} . Dans le cas des molécules de seconde génération, le réactif est l'ester arylboronique 6, moins réactif que son analogue acide arylboronique 5. La réaction nécessite donc un catalyseur plus stable. C'est pourquoi le

complexe de palladium(0) indispensable au bon déroulement de ce couplage est généré *in situ* par addition d'acétate de palladium(II) et de 1,1'-bis(diphénylphosphino)ferrocène (communément noté dppf).

Les deux dérivés aldéhydiques résultants **7** et **9** se présentent sous la forme d'un solide pulvérulent de couleur jaune vif. Ils présentent également des propriétés de photoluminescence. Toutefois l'émission de ces composés se situe dans le vert, et aucune fonction polymérisable n'est présente sur leur structure. C'est pourquoi il est nécessaire de faire réagir cette fonction aldéhyde afin de moduler le transfert de charge à l'état excité et de rendre ces composés photo-polymérisables.

2.3.1.4. Dérivation du groupe électro-accepteur

Cette dérivation se fait de manière identique pour les deux premières générations de molécules (Figure 2.8). La première étape est une réaction de Knoevenagel entre l'acide cyanoacétique et les aldéhydes **7** et **9**¹⁵⁵. De cette façon, le transfert de charge à l'état excité de la molécule est plus important que précédemment, et l'on observe un déplacement bathochrome du spectre d'émission des nouveaux composés **8** et **10**. Ces derniers émettent alors dans le rouge-orange. De plus, grâce à une réaction d'estérification avec la fonction acide carboxylique présente, le groupe photo-polymérisable lié à une fonction alcool pourra être simplement inséré.

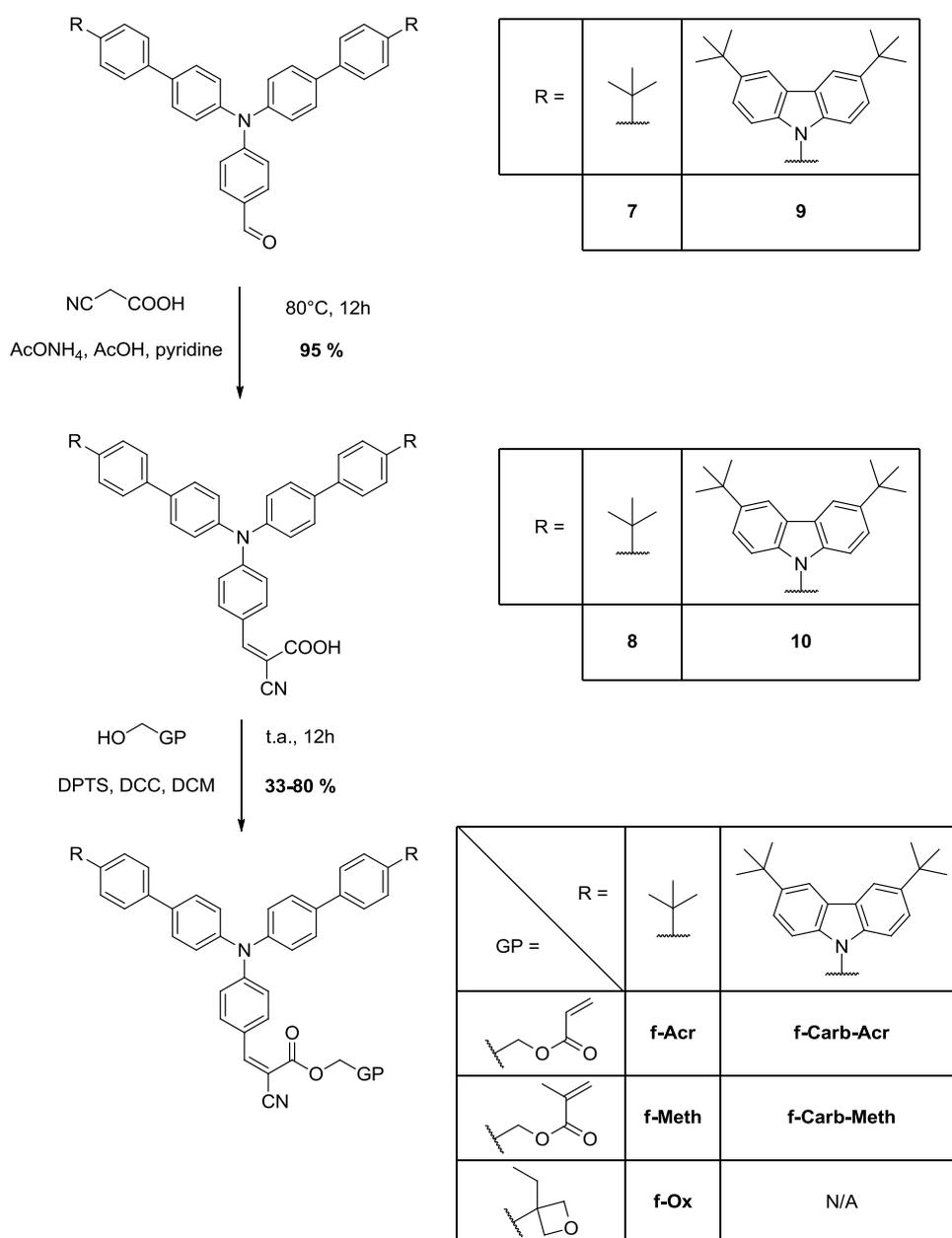


Figure 2.8 : Modulation du transfert de charge et fonctionnalisation des composés de première et seconde générations pour leur fonctionnalisation par des groupes photo-polymérisable.

Les unités polymérisables sont en effet disponibles commercialement *via* des dérivés alcooliques comportant une chaîne 2-hydroxyéthyle liée à un groupe acrylate, méthacrylate ou oxétane. Afin d'éviter des réactions de polymérisation activées thermiquement ou des réactions d'addition-1,4 de Michaël dans le cas des unités acrylates ou méthacrylates, une réaction d'estérification en conditions douces, nommée réaction de Steglich, est réalisée¹⁵⁶. Elle utilise un carbodiimide comme agent d'activation à température ambiante afin de créer une O-acylurée à partir de l'acide carboxylique **9** ou **10**, rendant la fonction plus réactive. La réaction est également catalysée par une base, la 4-diméthylaminopyridine (DMAP). Les conditions utilisées ici sont

toutefois particulières. En effet, dans notre cas, la DMAP est utilisée sous forme d'un sel de *p*-toluènesulfonate (noté DPTS). Il a en effet été démontré que l'utilisation de ce sel en lieu et place de la DMAP permettait de diminuer sensiblement la formation de N-acylurée, produit secondaire non désiré et aboutissant à une voie sans issue ¹⁵⁷.

Grâce à ces travaux de synthèse, trois composés de première génération et deux composés de seconde génération ont été synthétisés (Figure 2.9). Afin de faciliter la lecture du manuscrit, une nomenclature simple et intuitive a été adoptée. Les composés de première génération se voient ainsi attribuer le préfixe « f » (correspondant au cœur triarylamine fluorescent) et le suffixe correspondant à la fonction polymérisable présente sur l'ester (« Acr » pour acrylate, « Meth » pour méthacrylate et « Ox » pour oxétane). Les composés de seconde génération se voient attribuer le préfixe « Carb » (correspondant à la présence des unités carbazolyles sur le cœur aromatique) et un suffixe lié au groupe polymérisable suivant la même logique que celle suivie pour les composés de première génération.

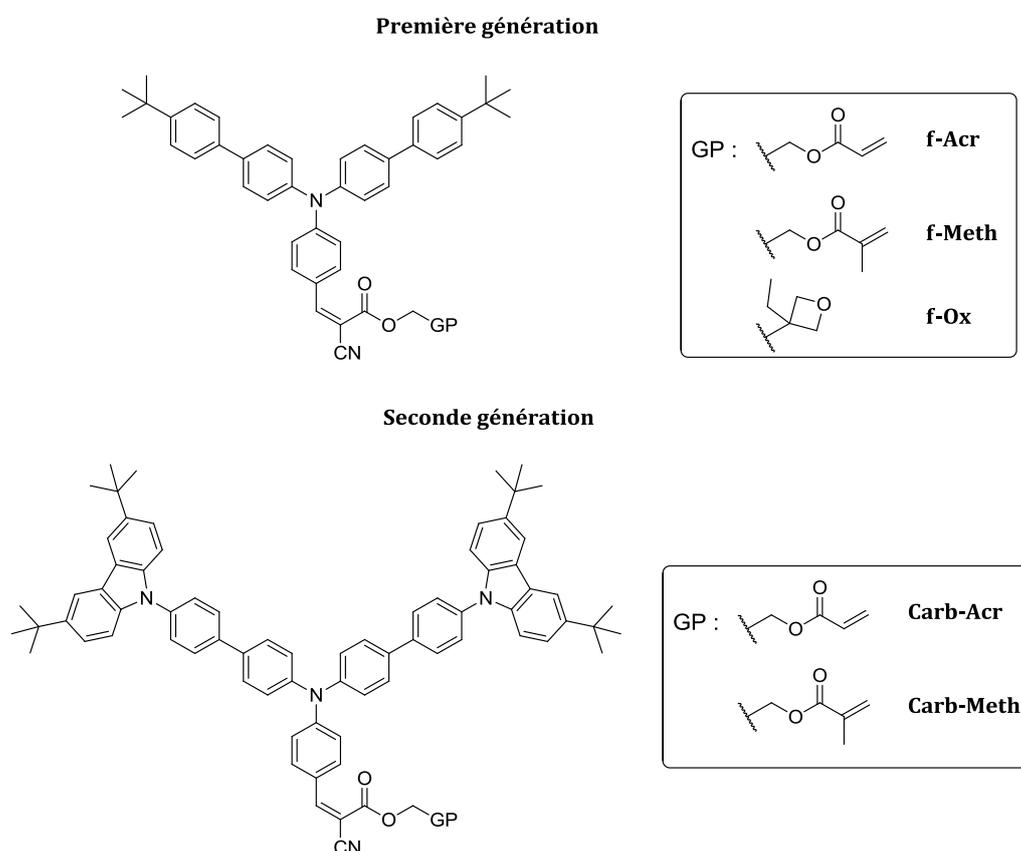


Figure 2.9: Structures des émetteurs photopolymérisables de première et de seconde générations et leurs acronymes.

Ces cinq nouveaux composés se présentent sous la forme de verres amorphes de couleur orange vif et fournissent une photoluminescence prononcée dans l'orange-rouge. Leurs propriétés structurales, photophysiques et électrochimiques sont alors mesurées et comparées entre elles afin d'évaluer la pertinence des structures envisagées.

2.3.2. Caractérisations

Afin de caractériser ces nouveaux composés, ceux-ci ont été étudiés en utilisant divers appareillages et techniques de mesure.

Dans un premier temps, les analyses structurales nous permettront de mettre en évidence l'état amorphe de ces composés et de déterminer leur température de transition vitreuse. Dans un deuxième temps, les caractérisations photophysiques permettront de quantifier l'absorbance et la photoluminescence de ces nouveaux matériaux. Dans un troisième temps, des mesures électrochimiques viendront en appui des expériences précédentes pour déterminer les niveaux énergétiques des orbitales HOMO et LUMO de ces composés. Il sera ainsi possible de discuter de la pertinence de ces nouvelles structures en tant que couches émissives au sein d'un dispositif OLED.

2.3.2.1. Caractérisations structurales

Des mesures thermiques par calorimétrie différentielle à balayage (en anglais Differential Scanning Calorimetry, ou DSC) ont été réalisées afin de caractériser les propriétés thermiques des composés et mettre en évidence le caractère amorphe de ces nouveaux matériaux. En effet, l'observation sur le thermogramme d'une transition du second ordre caractérise un phénomène de transition vitreuse, qui ne concerne que des matériaux possédant une phase ou des domaines amorphes. Les enregistrements réalisés permettent de déterminer la température de transition vitreuse T_g , température à partir de laquelle le matériau passe d'une phase vitreuse à une phase caoutchouteuse, c'est-à-dire à partir de laquelle les molécules acquièrent suffisamment d'énergie thermique pour que certains groupes puissent se mouvoir librement.

Une transition vitreuse a été observée pour tous les composés de première et de seconde générations (Tableau 2.1). Celle-ci se révèle fonction des groupes polymérisables présents sur la molécule. Ces derniers ont en effet une grande influence sur les propriétés thermiques du matériau.

Tableau 2.1 : Températures de transition vitreuse T_g mesurées par DSC pour les composés de première et de seconde générations et masse molaire M .

Composés	T_g (°C) ^a	M (g.mol ⁻¹)
Première génération		
f-Acr	40	703
f-Meth	36	717
f-Ox	55	703
Seconde génération		
Carb-Acr	174	1 145
Carb-Meth	125	1 160

^a Mesuré avec un gradient thermique de 20°C.min⁻¹.

Dans un premier temps, on peut constater que les températures de transition vitreuse des composés de première génération n'excèdent pas 60°C alors que celles des deux composés de seconde génération avoisinent 180°C. Cette différence s'explique en partie par la nature des groupes encombrants, responsables du caractère amorphe des matériaux. Plus le groupe est encombrant, plus la température de transition vitreuse augmente du fait d'une restriction des mouvements moléculaires¹⁵⁸. Des calculs de modélisation moléculaire ont en effet montré que le volume moléculaire occupé par les substituants doublait en passant du 4-*tert*-butylphényle ($V_{\text{mol}}(\text{tBu}) = 454,55 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) au 4-bis(4-*tert*butyl)carbazolylphényle ($V_{\text{mol}}(\text{Carb}) = 808,24 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). Par ailleurs, la nature du groupe polymérisable joue également un rôle majeur : il existe une différence de 15 °C entre la température de transition vitreuse du composé **f-Ox** et celle du composé **f-Acr** alors que leurs masses molaires sont identiques. Le motif oxétane est naturellement plus rigide que la chaîne acrylate ou méthacrylate, d'où la hausse de la valeur de T_g pour le composé **f-Ox**. On peut aussi noter que la transition vitreuse des composés possédant une fonction acrylate s'opère à plus haute température que celle pour les composés comportant une fonction méthacrylate, ce qui n'était pas intuitivement attendu.

2.3.2.2. Caractérisations photo-physiques

2.3.2.2.1. Spectroscopies d'absorption et de fluorescence UV-visible stationnaires

Les spectres d'absorption et d'émission des composés de première et de seconde générations ont été enregistrés dans le toluène (Figure 2.10).

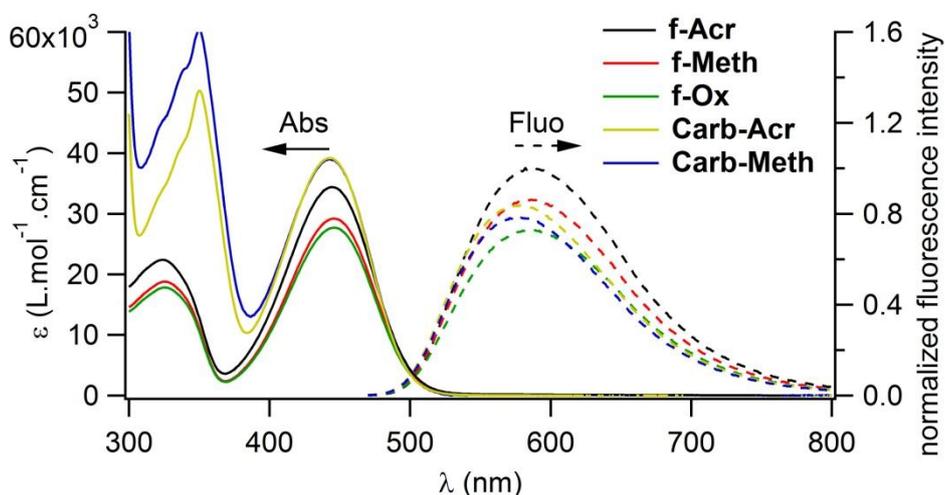


Figure 2.10 : Spectres d'absorption (traits pleins) et d'émission (traits pointillés) UV-vis. ($\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$) des composés de première et seconde générations en solution dans le toluène, normalisés au niveau des bandes à transfert de charge dans le visible.

Les données obtenues lors de ces mesures sont rassemblées dans le tableau ci-dessous (Tableau 2.2) :

Tableau 2.2 : Caractéristiques photophysiques UV-vis pour les composés de première et de seconde génération en solution dans le toluène.

Composé	λ_{max1}^{abs} (nm)	$\epsilon_{\lambda_{max1}}$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ_{max2}^{abs} (nm)	$\epsilon_{\lambda_{max2}}$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ_{max}^{em} (nm)	$\Delta\bar{\nu}^a$ (cm ⁻¹)	Φ_f^b
Première génération							
f-Acr	325	22 300	445	34 400	589	5 490	0,31
f-Meth	325	19 000	445	29 200	585	5 380	0,33
f-Ox	325	19 500	445	27 700	585	5 380	0,28
Seconde génération							
Carb-Acr	350	50 300	443	39 200	577	5 240	0,31
Carb-Meth	350	60 200	443	39 000	577	5 240	0,29

^a Déplacement de Stokes. ^b Rendement quantique de fluorescence obtenu avec λ_{exc} égal à λ_{max2}^{abs} .

En comparant les valeurs des différents paramètres attachés à chacun des composés (Tableau 2.2), on peut remarquer leur très grande similitude au sein d'une même génération. Les propriétés d'absorption et d'émission sont en effet essentiellement gouvernées par le cœur fluorescent de la molécule, et non par la fonction polymérisable, non conjuguée avec le cœur triarylamine.

Sur les spectres d'absorption, on peut remarquer que l'énergie et la forme de la bande d'absorption dans le visible correspondant au transfert de charge à l'état excité sont identiques pour les cinq composés. Cette bande est centrée à une longueur d'onde d'absorption maximale $\lambda_{max}^{abs} = 445$ nm pour les trois composés de la première génération et $\lambda_{max}^{abs} = 443$ nm pour les composés de la seconde génération. Le coefficient d'absorption molaire de cette bande d'absorption est toutefois plus élevé d'environ 30% pour les composés comprenant les groupes carbazolyles. Des différences apparaissent également pour les longueurs d'onde inférieures à 400 nm. Une deuxième bande d'absorption apparaît dans l'UV pour les composés de première génération autour de $\lambda_{max}^{abs} = 325$ nm et est attribuable à un transfert de charge entre le cœur triphénylamine et les deux branches biphényles. Les composés de seconde génération présentent une bande d'absorption dans l'UV plus structurée avec un coefficient d'absorption molaire plus élevé que celui précédemment noté pour les composés de première génération. Cette bande résulte de la superposition de deux transitions $\pi-\pi^*$, l'une de type « intra-substituant » centrée sur les entités carbazolyles et la seconde résultant à nouveau d'un transfert de charge entre le cœur triphénylamine et les bras périphériques.

Au niveau des spectres d'émission de fluorescence, on peut remarquer que la longueur d'onde d'émission maximale λ_{max}^{em} est légèrement plus faible pour les composés de seconde génération, $\lambda_{max}^{em} = 577$ nm contre $\lambda_{max}^{em} = 585$ nm pour la première génération, démontrant ainsi que les unités carbazolyles se comportent de manière indépendante, sans influence notable sur l'amplitude du transfert de charge entre le cœur triphénylamine et le groupe électro-attracteur. L'allure de la bande d'émission est toutefois identique pour tous les composés. Le rendement

quantique de fluorescence ϕ_f est également très proche pour tous les composés et évalué à 0,30 en moyenne.

Il est également pertinent de comparer le déplacement de Stokes de ces molécules. Le déplacement de Stokes (noté $\Delta\bar{\nu}$ et exprimé en cm^{-1}) correspond à la différence d'énergie entre les maxima en absorption et en émission relatifs à un même état électronique excité. Ce dernier varie en fonction du milieu et de l'état dans lequel se trouve le composé à étudier. Dans le cas des composés de première et de deuxième générations, on peut noter que $\Delta\bar{\nu}$ est relativement important. Ceci permet de s'assurer que les spectres d'absorption et d'émission ne se recouvrent pas, conduisant à minimiser la réabsorption de la lumière émise. On peut à nouveau noter que les valeurs du déplacement de Stokes sont proches bien que légèrement plus faibles pour les composés de seconde génération.

Afin d'anticiper le comportement des molécules une fois incorporées dans des structures de type OLED, nous nous sommes intéressés aux propriétés photophysiques des molécules façonnées sous forme de films minces^a (Figure 2.11). Le passage de la solution à l'état solide s'accompagne en effet bien souvent de changements importants qui peuvent s'avérer délétères (émission fortement diminuée par agrégation ou décalage spectral indésirable des longueurs d'onde d'émission). Ces mesures ont été réalisées sur des films minces d'une épaisseur d'environ 130 nm, obtenus par dépôt à la tournette d'une solution concentrée sur des substrats de verre préalablement nettoyés (pour les détails du protocole de dépôt, voir l'annexe S3).

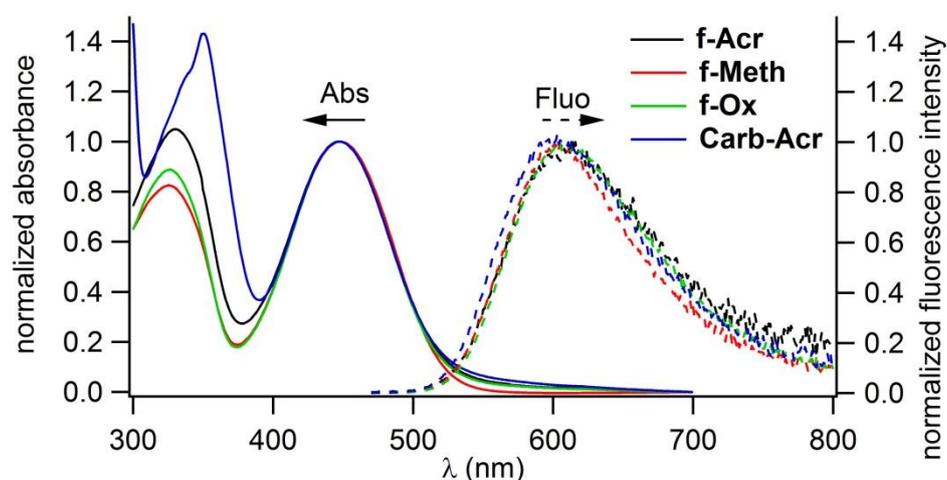


Figure 2.11 : Spectres d'absorption (traits plein) et d'émission (traits pointillés) UV-vis. ($\lambda_{exc} = 450 \text{ nm}$) des composés de première et de seconde générations sous forme de film mince, normalisés au niveau des bandes de transfert de charge dans le visible.

^a Ces mesures en film n'ont pas été effectuées sur le composé **Carb-Meth** par manque de matériau.

Les données obtenues lors de ces mesures sont regroupées dans le tableau ci-dessous (Tableau 2.3).

Tableau 2.3 : Propriétés photophysiques UV-vis des composés de première et de seconde générations sous forme de films minces.

Composés	λ_{max1}^{abs} (nm)	λ_{max2}^{abs} (nm)	λ_{max}^{em} (nm)	$\Delta\bar{\nu}^a$ (cm^{-1})
Première génération				
f-Acr	326	448	607	5 850
f-Meth	326	448	601	5 680
f-Ox	326	448	607	5 850
Seconde génération				
Carb-Acr	351	447	601	5 730
Carb-Meth^b	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

^a Déplacement de Stokes. ^b Ces mesures en films n'ont pas été effectuées sur ce composé par manque de matériau.

On peut d'ores et déjà remarquer que les différences photophysiques entre les composés sont très faibles en ce qui concerne leur absorption et leur émission dans le visible. Les spectres d'absorption en film mince des quatre composés sont similaires en forme et en énergie à ceux enregistrés en solution dans le toluène. La bande d'absorption correspondant au transfert de charge à l'état excité est identique pour tous les composés et présente un maximum d'absorption à $\lambda_{max}^{abs} = 448$ nm. La seconde bande centrée autour de $\lambda_{max}^{abs} = 326$ nm est également visible pour les composés de première génération, tout comme la bande structurée à $\lambda_{max}^{abs} = 351$ nm pour le composé de deuxième génération.

Contrairement aux spectres d'absorption, les spectres d'émission ne sont pas identiques à ceux mesurés en solution. En effet, ces derniers subissent un effet bathochrome, déplaçant la longueur d'onde d'émission maximale de 585 nm à 605 nm environ. Ceci provient d'une augmentation de la polarité du milieu, chaque molécule étant entourée de molécules polaires et subissant le champ électrique local exercé par chacune d'entre elles. En effet, le déplacement de Stokes dépend de la polarité du milieu : plus celle-ci est élevée, plus le spectre d'émission subira un effet bathochrome important dans le cas de composés à solvatochromisme positif comme c'est le cas ici ¹⁵⁹.

En complément de ces mesures d'absorption et d'émission stationnaires, des mesures de déclin de fluorescence ont été effectuées en solution dans le toluène et en film mince pour voir si les phénomènes radiatifs et non radiatifs évoluaient de manière similaire d'un composé et d'une génération à l'autre.

2.3.2.2.2. Mesures de fluorescence résolue en temps

Afin de compléter les mesures de fluorescence stationnaires, des mesures de déclin de fluorescence ont été réalisées sur les composés de première et de seconde générations. Ces

mesures d'émission résolues en temps permettent de calculer les temps de vie des états excités (notés τ) à partir d'une modélisation appropriée des déclinés obtenus (Figure 2.12).

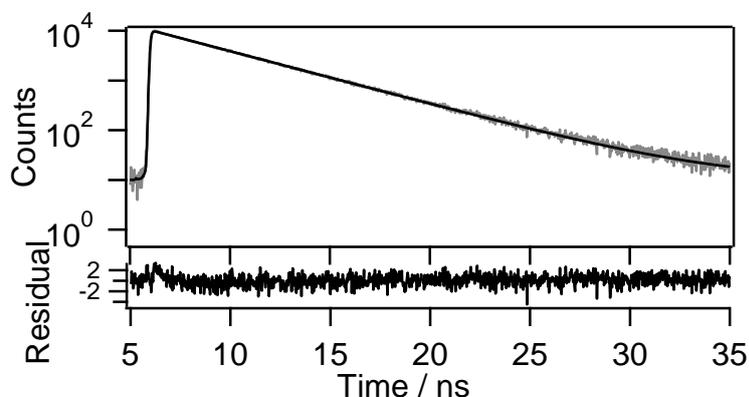


Figure 2.12 : Déclin de fluorescence mesuré dans le toluène pour le composé **f-Acr** ($\lambda_{exc} = 450$ nm, $\lambda_{em} = 590$ nm) et modélisation. Le résidu entre les données expérimentales et théoriques est indiqué en contrebas.

Ces mesures sont réalisées en solution dans le toluène. Les déclinés de fluorescence sont également modélisés selon une loi multiexponentielle (équation 16). Chaque composante est définie par un temps de vie τ_i et une amplitude A_i . On définit également pour chaque contribution un facteur d'intensité f_i calculé selon l'équation 17.

$$I(t) = \sum_i A_i \times e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (16)$$

$$f_n = \frac{\tau_n \times A_n}{\sum_i \tau_i \times A_i} \quad (17)$$

Les valeurs obtenues après modélisation et minimisation selon un algorithme des moindres carrés récursif sont présentées dans le tableau 2.4 ci-dessous.

Tableau 2.4 : Valeurs des constantes de temps obtenues après modélisation des déclinés d'émission mesurés en solution dans le toluène.

Composés	τ_1 (ns)	A_1	f_1	τ_2 (ns)	A_2	f_2	χ^2_R
Première génération							
f-Acr	4,15	9 220	0,93	2,05	1 472	0,07	0,970
f-Meth	4,11	9 297	0,93	2,08	1 321	0,07	1,016
f-Ox	4,12	9 449	0,93	1,74	1 568	0,07	0,991
Seconde génération							
Carb-Acr	3,87	9 804	0,97	1,67	822	0,03	1,05
Carb-Meth	3,80	10 319	1	n.a.	n.a.	n.a.	1,09

Les déclin de fluorescence de ces cinq composés peuvent être simplement modélisés par une loi biexponentielle. La composante majoritaire de ce déclin possède une constante de temps τ_3 de l'ordre de 4 ns, caractéristique d'un phénomène de fluorescence. Cette observation confirme le fait que le phénomène d'émission mis en jeu est identique pour ces cinq composés.

La composante minoritaire possède une constante de temps d'environ 2 ns. Celle-ci est proche de la seconde composante que l'on observe dans le cas du déclin de fluorescence d'un dérivé de triarylamine possédant un aldéhyde en tant que groupe électro-accepteur (comme sur les précurseurs **7** et **9**, ou encore le composé de troisième génération **f-CHO-Acr** par exemple). Il est donc fort probable que cette composante soit l'indice de la présence d'une impureté issue d'une réaction de rétro-Knoevenagel (hydrolyse de la double liaison du groupe électro-accepteur des composés fluorescents, entraînant la formation d'un aldéhyde).

Ces mesures résolues en temps ont également été effectuées pour les composés sous forme de films minces (Figure 2.13). Les valeurs obtenues après traitement des courbes sont regroupées dans le tableau 2.5 ci-dessous :

Tableau 2.5 : Valeurs des constantes de temps obtenues après modélisation des déclin d'émission mesurés en film mince.

Composé	τ_1 (ns)	A_1	f_1	τ_2 (ns)	A_2	f_2	τ_3 (ns)	A_3	f_3	X^2_R
Première génération										
f-Acr	3,19	706	0,21	1,21	4 874	0,56	0,33	7 479	0,23	1,11
f-Meth	4,84	1 392	0,28	2,27	6 427	0,62	0,53	4 416	0,10	1,03
f-Ox	5,39	1 648	0,29	2,79	6 990	0,65	0,66	2 794	0,06	0,995
Seconde génération										
Carb-Acr	4,48	1 742	0,32	2,26	6 498	0,60	0,52	4 082	0,08	1,03
Carb-Meth^a	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

^a Ces mesures en films n'ont pas été effectuées sur ce composé par manque de matériau.

On peut remarquer que les déclin d'émission de ces composés en film possèdent trois composantes. Les valeurs des constantes de temps sont toutefois très proches d'un composé à l'autre. Cette complexité accrue peut s'expliquer par l'existence de nombreuses interactions intermoléculaires ainsi que par un environnement plus complexe autour de la molécule, conduisant à une distribution de géométries légèrement distinctes.

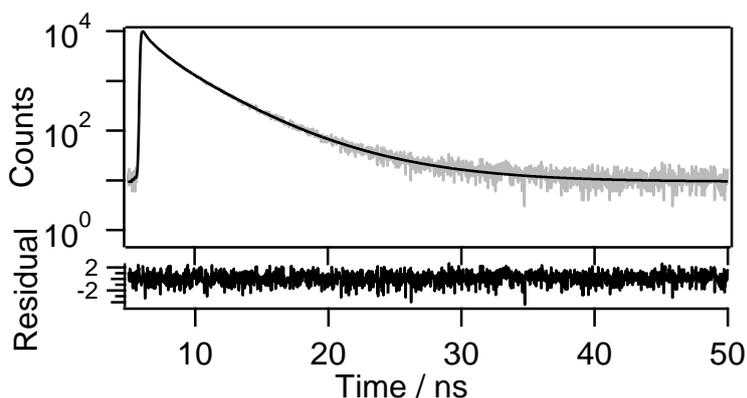


Figure 2.13 : Déclin de fluorescence mesuré en film mince pour le composé **f-Meth** ($\lambda_{exc} = 450$ nm, $\lambda_{em} = 590$ nm) et modélisation. Le résidu entre les données expérimentales et théoriques est indiqué en contrebas.

Suite à ces caractérisations photophysiques, les données expérimentales sont comparées aux données théoriques issues d'une série de simulations TD-DFT. Les résultats de ces calculs permettent également d'appréhender la localisation spatiale des orbitales de ces molécules.

2.3.2.2.3. Simulations numériques

Des simulations numériques TD-DFT (B3LYP / 6-31+G(d,p) en phase gaz) ont également été effectuées sur un représentant de chacune de ces deux générations (**f-Acr** et **Carb-Acr**). Les résultats obtenus sont comparés aux données calculées avec les mêmes paramètres pour un composé issu de travaux précédents (**f-vin**)¹³⁸. Elles sont représentées dans le tableau 2.6 suivant.

Tableau 2.6 : Niveaux énergétiques des orbitales HOMO et LUMO, valeurs énergétiques et longueurs d'onde d'absorption maximale théoriques et expérimentales des transitions HOMO-LUMO et HOMO-LUMO+1 pour les composés **f-Acr**, **Carb-Acr** et **f-vin** (calculés par TD-DFT, B3LYP / 6-31+G(d,p)).

Composé	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	Transitions					
			HOMO-LUMO			HOMO-LUMO+1		
			E_g (eV)	λ_{exp}^{max} (nm)	λ_{th}^{max} (nm)	E_g (eV)	λ_{exp}^{max} (nm)	λ_{th}^{max} (nm)
f-Acr	-5,46	-2,47	2,73	448	455	3,49	326	356
Carb-Acr	-5,58	-2,64	2,66	447	466	3,28	351	378
f-vin	-5,63	-2,96	2,66	452	465	3,54	319	350

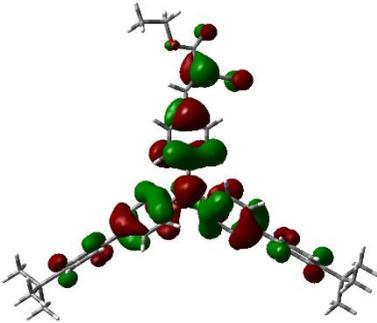
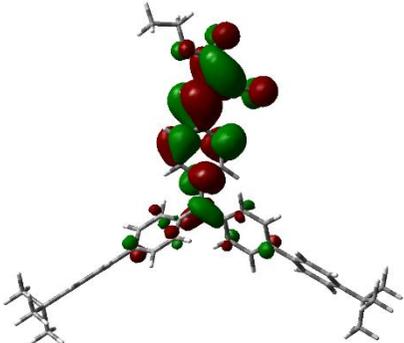
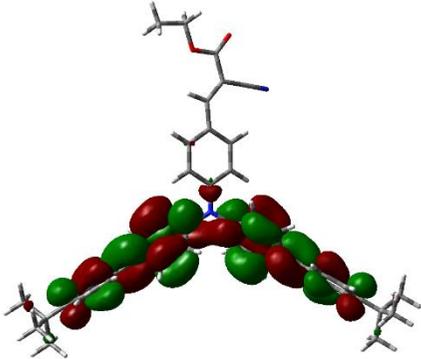
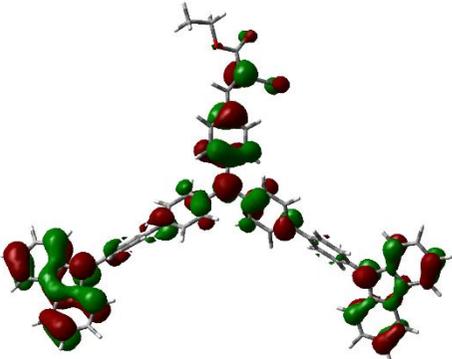
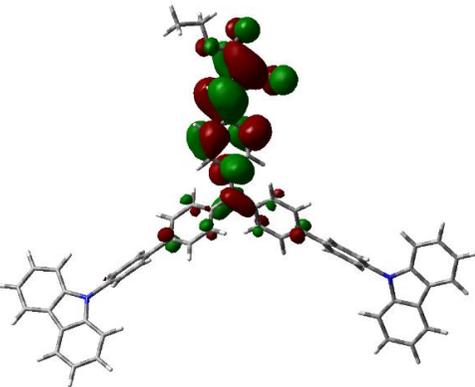
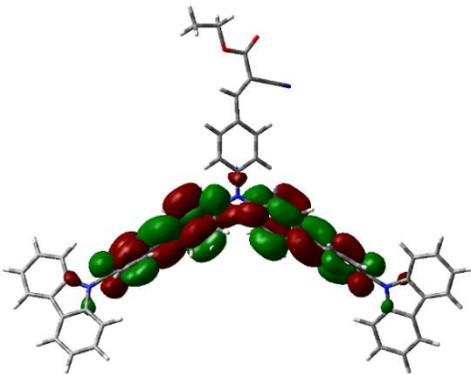
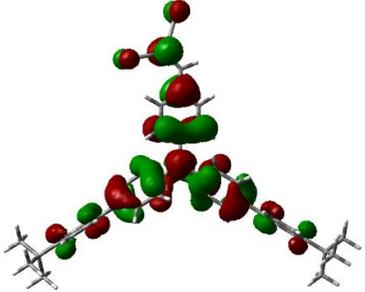
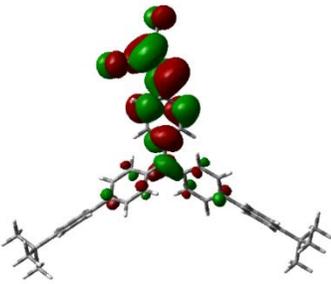
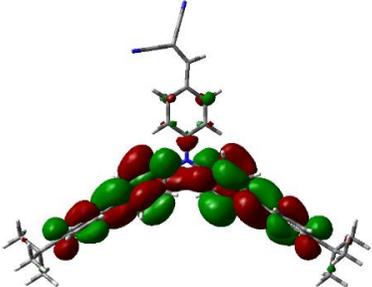
^a : Mesuré dans le toluène.

On peut remarquer que les valeurs théoriques des longueurs d'onde d'absorption maximales sont proche des valeurs expérimentales en ce qui concerne la transition HOMO-LUMO (avec une différence allant de 7 à 20 nm suivant les composés). La prédiction des transitions HOMO-LUMO+1 est toutefois moins précise (la différence entre expérience et théorie est de l'ordre de la trentaine de nanomètres).

La localisation de ces orbitales moléculaires théoriques ont également été représentées dans le tableau 2.7. On observe comme attendu une orbitale LUMO relativement centrée sur les groupes électro-accepteurs, créant le phénomène de transfert de charge responsable du décalage des spectres d'émission de ces composés. On remarque également que la localisation de ces orbitales est relativement identique pour les trois composés considérés, d'où la très forte similitude de leurs propriétés photophysiques.

Suite à ces calculs, il est également pertinent d'étudier les propriétés électrochimiques de ces matériaux pour appréhender les énergies des orbitales frontières impliquées dans les processus d'oxydation et de réduction. Il est en effet nécessaire d'estimer les énergies de l'orbitale la plus haute occupée (HOMO) et de l'orbitale la plus basse vacante (LUMO) de la couche émissive appelée à être incluse dans un dispositif électroluminescent. Ces valeurs gouvernent la facilité avec laquelle les charges injectées migrent et se recombinent de manière radiative au sein de la couche émissive. Leur détermination permettra de choisir de manière judicieuse les matériaux constituant les couches transportrices de charges pour ajuster au mieux leur niveau d'énergie et minimiser les barrières électrostatiques à franchir.

Tableau 2.7 : Orbitales moléculaires HOMO, LUMO et LUMO+1 des composés **f-Acr**, **Carb-Acr** et **f-vin** calculés par TD-DFT.

Composé	HOMO	LUMO	LUMO+1
f-Acr			
Carb-Acr			
f-vin			

2.3.2.3. Caractérisations électrochimiques

Les propriétés électrochimiques des composés de première génération ont été mesurées par voltampérométrie cyclique en solution dans l'acétonitrile (10^{-3} mol.L⁻¹), en présence de 0,1 mol.L⁻¹ d'hexafluorophosphate de tetrabutylammonium comme électrolyte support. L'électrode de travail était en platine, tout comme la contre-électrode. L'électrode de référence était une électrode de chlorure d'argent. Les voltampérogrammes obtenus sont représentés ci-dessous (Figure 2.14).

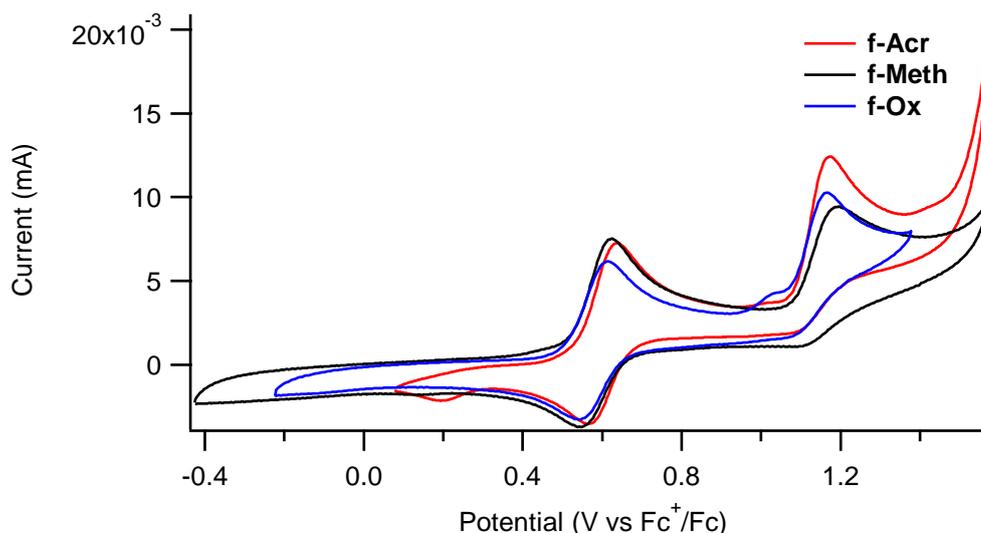


Figure 2.14 : Voltampérogrammes des composés de première génération référencés par rapport à l'oxydation du ferrocène (10^{-3} mol.L⁻¹ dans CH₃CN ; électrolyte support : nBu₄NPF₆ (0,1 mol.L⁻¹) ; vitesse de balayage : 0,1 V.s⁻¹ ; électrode de travail : Pt ; contre-électrode : Pt ; électrode de référence : Ag/AgCl).

Les valeurs mesurées sont rassemblées dans le tableau ci-dessous (Tableau 2.8). Les potentiels d'oxydation ont été recalculés par rapport à celui du couple ferricinium/ferrocène égal à 0,65 V/ESH dans l'acétonitrile ¹⁶⁰. Dans le cas de la première oxydation, les potentiels de début de vague d'oxydation (E_{onset}) et de demi-vague ($E_{1/2}$) sont indiqués. Dans le cas de la seconde oxydation, en l'absence de vague de réduction, ce sont les potentiels de début de vague d'oxydation (E_{onset}) et du pic anodique (E_{pa}) qui sont indiqués.

Les niveaux énergétiques de l'orbitale HOMO des différents composés exprimés en électron-volt (eV) ont été calculés à partir des potentiels de première oxydation selon la formule empirique suivante, intégrant la contribution de l'énergie de solvation des espèces avant et après oxydation ¹⁶¹ :

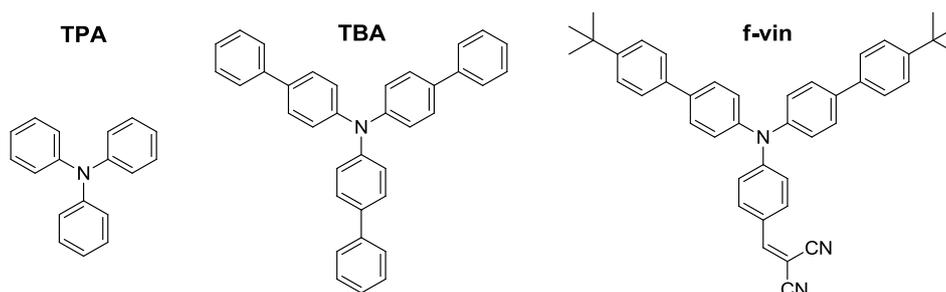
$$E_{HOMO} = -(E_{[onset,ox vs. Fc^+/Fc]} + 4,8) \quad (18)$$

Tableau 2.8 : Potentiels d'oxydation mesurés en solution pour les composés de première génération et niveaux énergétiques des orbitales HOMO calculés à partir de ces résultats.

Composé	Première oxydation (V vs Fc ⁺ /Fc)		Seconde oxydation (V vs Fc ⁺ /Fc)		$E_{HOMO\ calc.}$ (eV)
	E_{onset}^{ox1}	$E_{1/2}^{ox1}$	E_{onset}^{ox2}	E_{pa}^{ox2}	
f-Acr	0,61	0,59	1,06	1,17	-5,4
f-Meth	0,61	0,58	1,08	1,20	-5,4
f-Ox	0,60	0,58	1,06	1,15	-5,4

Dans un premier temps, on peut remarquer que les composés de première génération possèdent un potentiel de première oxydation identique. En effet, celui-ci correspond à l'oxydation de la triarylamine centrale. Cette dernière ainsi que son environnement immédiat sont identiques pour les trois composés étudiés. On peut également conclure ici que la fonction polymérisable n'exerce aucune influence sur les potentiels d'oxydation de la molécule.

Les potentiels d'oxydation ainsi que les niveaux énergétiques des HOMO de ces molécules peuvent être comparés avec ceux de composés similaires issus de la littérature (Figure 2.15).

**Figure 2.15 :** Structures de quelques composés issus de la littérature.

Certains des potentiels d'oxydation issus de la littérature (Tableau 2.9) sont référencés par rapport au potentiel du couple Ag⁺/Ag dans le dichlorométhane. Une conversion a par conséquent été effectuée en considérant le potentiel du couple redox Fc⁺/Fc comme étant égal à 0,08 V vs Ag⁺/Ag¹⁶².

Tableau 2.9 : Potentiels d'oxydation et niveaux énergétiques des orbitales HOMO de quelques composés issus de la littérature^{63,163,164}.

Composés	$E_{1/2}^{ox}$ (V vs Fc ⁺ /Fc) ^a	$E_{HOMO\ calc.}$ (eV)
TPA	0,58 ^b	-5,21
TBA	0,53	n.a.
f-vin	0,57	-5,4

^a Recalculé en considérant le potentiel d'oxydation du couple Fc⁺/Fc égal à 0,08 V par rapport à l'électrode de référence Ag⁺/Ag. ^b E_{pa} (oxydation irréversible).

On peut remarquer que les potentiels d'oxydation des composés de première génération sont comparables à ceux des dérivés de triarylamine structurellement proches que l'on peut trouver dans la littérature. Cette constatation est identique pour les niveaux énergétiques des orbitales HOMO.

Ces mesures électrochimiques ont également été réalisées sur les composés de seconde génération. Toutefois, ceux-ci sont moins solubles dans l'acétonitrile. Leur concentration en solution est par conséquent plus difficile à évaluer, mais demeure suffisante pour observer les vagues en oxydation et en réduction des molécules électro-actives. Les résultats obtenus pour ces deux composés sont présentés sur le graphe ci-dessous (les ordonnées des deux courbes ont été séparées pour des raisons d'échelles distinctes) (Figure 2.16).

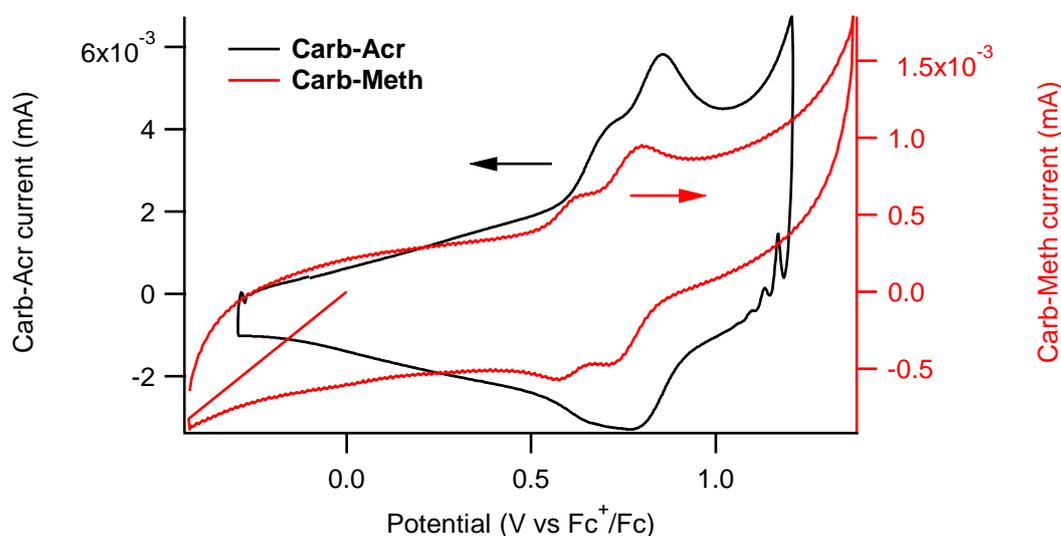


Figure 2.16 : Voltampérommes des composés de deuxième génération référencés par rapport au ferrocène (concentration $< 10^{-3}$ mol.L⁻¹ dans CH₃CN ; électrolyte support : nBu₄NPF₆ (0,1 mol.L⁻¹) ; vitesse de balayage : 0,1 V.s⁻¹ ; électrode de travail : Pt pour **Carb-Meth**, carbone vitreux pour **Carb-Acr** ; contre-électrode : Pt ; Electrode de référence : Ag/AgCl).

Les valeurs mesurées sont regroupées dans le tableau 2.10 ci-dessous (les potentiels d'oxydation ont été calculés par rapport au ferrocène).

Tableau 2.10 : Potentiels d'oxydation mesurés en solution pour les composés de seconde génération et niveaux énergétiques des orbitales HOMO calculés à partir de ces résultats.

Composé	Première oxydation (V vs. Fc ⁺ /Fc)		Seconde oxydation (V vs. Fc ⁺ /Fc)		E_{HOMO} calc. (eV)
	E_{onset}^{ox1}	$E_{1/2}^{ox1}$	E_{onset}^{ox2}	$E_{1/2}^{ox2}$	
Carb-Acr	0,56	0,68	0,77	0,82	-5,4
Carb-Meth	0,52	0,60	0,80	0,75	-5,3

On peut remarquer que de la même façon que pour la première génération, les valeurs mesurées pour ces deux composés sont très similaires. On peut en déduire une nouvelle fois que la fonction polymérisable n'a qu'une influence très limitée sur les potentiels d'oxydation. De plus, les potentiels de première oxydation sont très proches de ceux obtenus pour les composés de première génération, bien que légèrement plus élevés dans le cas du **Carb-Acr** (0,68 V vs. Fc^+/Fc pour le **Carb-Acr** contre 0,61 V vs. Fc^+/Fc pour la première génération).

Une différence importante est toutefois à noter : si la seconde vague d'oxydation est distincte de la première dans le cas de la première génération, elle est confondue avec la première vague dans le cas des composés possédant des motifs carbazolyles. De plus, cette deuxième vague est réversible pour les composés **Carb-Acr** et **Carb-Meth** alors qu'elle ne l'était pas pour la première génération de composés. On peut en déduire que cette deuxième vague de forte amplitude, supérieure à 1 électron, concerne l'oxydation des unités carbazolyles. Les composés de deuxième génération peuvent être oxydés plusieurs fois et retourner à l'état neutre sans se dégrader. Le potentiel d'oxydation n'est étonnamment pas diminué par l'extension du système π -conjugué, prouvant la relative déconjugaison électronique entre le motif triarylamine central et les substituants carbazolyles.

Tout comme pour les composés de première génération, il semble pertinent de comparer ces valeurs à celles indiquées dans la littérature pour des composés similaires (Figure 2.17).

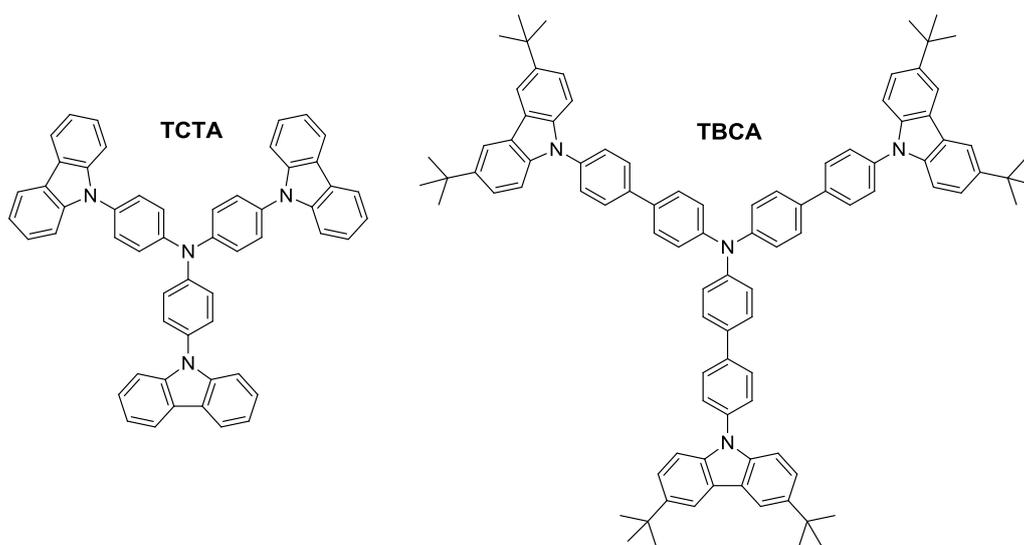


Figure 2.17 : Structures de quelques composés issus de la littérature.

Certains des potentiels d'oxydation issus de la littérature (Tableau 2.11) sont à nouveau donnés par rapport au couple Ag^+/Ag dans le dichlorométhane. Une conversion a par conséquent été effectuée en considérant le potentiel du couple redox Fc^+/Fc comme étant égal à 0,08 V vs Ag^+/Ag ¹⁶².

Tableau 2.11 : Potentiels d'oxydation et niveaux énergétiques des orbitales HOMO de quelques composés issus de la littérature ^{165,166}.

Composé	$E_{1/2}^{ox1}$ (V vs Fc ⁺ /Fc)	E_{HOMO} (eV)
TCTA	0,61 ^a	-5,82 ^b
TBCA	0,47	-5,21

^a : recalculé en considérant le potentiel du couple Fc⁺/Fc égal à 0,08 V par rapport à l'électrode de référence Ag⁺/Ag. ^b : mesure expérimentale par spectrométrie photoélectronique UV (UPS)

On peut remarquer que les potentiels d'oxydation des composés de seconde génération sont comparables à ceux du **TCTA**. Ils sont en revanche plus élevés que celui du **TBCA** (différence de 130 à 210 mV). Ceci est dû à la présence d'un groupe électro-attracteur sur les composés **Carb-Acr** et **Carb-Meth** qui stabilise leurs orbitales HOMO et rend leur oxydation légèrement plus difficile. Les valeurs calculées pour les énergies des orbitales HOMO semblent cohérentes par rapport à ces données issues de la littérature (*i.e.* plus faibles que celle du **TCTA** qui possède un système π -conjugué moins étendu et plus élevées que celle du **TBCA** qui ne possède pas de groupe électro-attracteur).

Suite à une deuxième série de mesures voltampérométriques, une vague de réduction a pu être observée pour un représentant de chaque génération de composés. Bien que ces mesures en réduction n'aient pas été réalisées sur l'ensemble des composés, il est légitime de penser que ces valeurs devraient être très proches au sein d'une même génération de composés. Ces deux mesures par voltampérométrie cyclique sont représentées ci-dessous (Figure 2.18) (les échelles en ordonnée relatives à chaque composé sont séparées par souci de lisibilité).

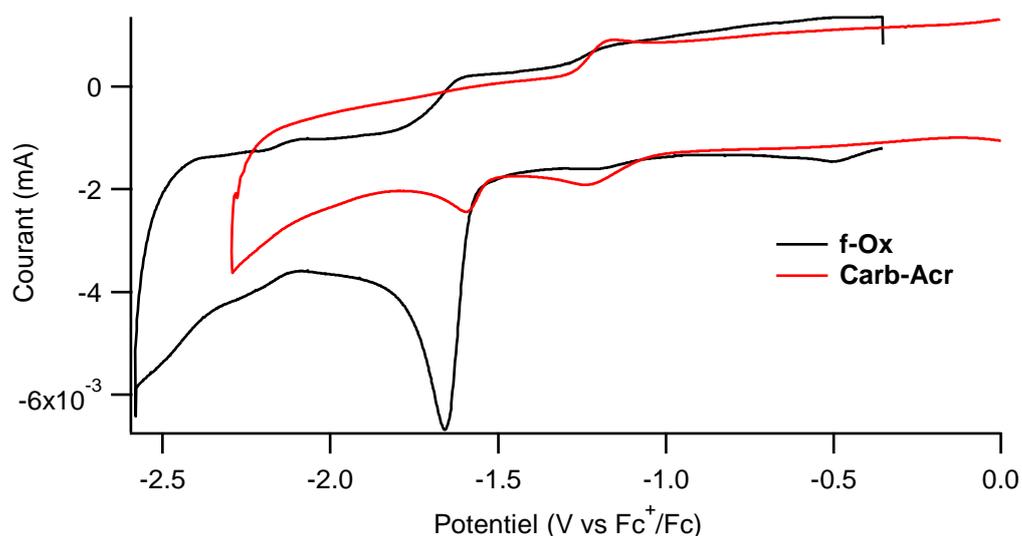


Figure 2.18 : Voltampérométrie cyclique en réduction des composés **f-Ox** (première génération) et **Carb-Acr** (seconde génération) référencée par rapport au ferrocène (10^{-3} mol.L⁻¹ dans CH₃CN ; électrolyte support : nBu₄NPF₆ (0,1 mol.L⁻¹) ; vitesse de balayage : 0,1 V.s⁻¹ ; électrode de travail : Carbone vitreux ; contre-électrode : Pt ; électrode de référence : Ag/AgCl).

On observe effectivement une vague de réduction autour de -1,6 V vs Fc⁺/Fc pour ces deux composés. Les potentiels de réduction mesurés ainsi que les niveaux énergétiques des orbitales LUMO calculés à partir de ces résultats sont représentés dans le tableau ci-dessous (Tableau 2.12). Les niveaux énergétiques des orbitales LUMO sont calculés à partir de la formule suivante ¹⁶¹ :

$$E_{LUMO} = -(E_{[onset,red\ vs.\ Fc^+/Fc]} + 5,1) \quad (19)$$

Tableau 2.12 : Potentiels de réduction mesurés pour les composés **f-Ox** et **Carb-Acr** et niveaux énergétiques des orbitales LUMO calculés.

Composé	Potentiel de réduction (V vs. Fc ⁺ /Fc)		$E_{LUMO\ calc.}$ (eV)
	E_{onset}^{red}	E_{pc}^{red}	
f-Ox	-1,57	-1,66	-3,2
Carb-Acr	-1,53	-1,60	-3,3

Les potentiels de réduction et les valeurs énergétiques des orbitales LUMO de ces deux composés sont très proches. En effet, ces potentiels sont principalement influencés par les groupes électro-déficitaires présents sur les molécules. Ceux-ci étant identiques pour les deux générations, les potentiels de réduction sont par conséquent très proches pour les deux familles de composés.

Cette observation est cohérente avec les caractérisations photophysiques précédemment réalisées. En effet, ces cinq composés possèdent des spectres d'absorption et d'émission très similaires, et par conséquent un gap optique proche (*i.e.* différence énergétique entre les orbitales HOMO et LUMO calculée à partir de la longueur d'onde de la bande à transfert de charge du spectre d'absorption). Il est alors logique d'observer des gaps électroniques similaires pour ces composés à partir du moment où les transitions électroniques font bien intervenir les orbitales frontières.

Suite à ces diverses mesures photophysiques et électrochimiques, il a été mis en évidence que les composés appartenant à une même génération possèdent des propriétés électroniques identiques à l'état fondamental et à l'état excité. On peut en déduire que la nature du groupe polymérisable est sans influence significative. De même, les propriétés des composés de première et de deuxième génération sont très proches, excepté un potentiel de deuxième oxydation plus faible pour les matériaux de seconde génération attribuable à la présence des entités carbazolyles.

2.3.3. Conclusion

Les deux générations de composés synthétisés lors de ces travaux de thèse ont présenté des propriétés intéressantes. En effet, les matériaux correspondants possèdent tous un caractère amorphe ainsi qu'un rendement quantique de fluorescence relativement important. Il est également possible d'obtenir des films uniformes à partir de solutions concentrées déposées à la

tournette. De plus, il a été démontré que l'incorporation de motifs polymérisables sur la structure de la molécule n'entraînait aucun effet particulier sur l'émission du matériau, sur ses propriétés d'oxydoréduction, ou encore sur sa stabilité à l'état solide.

Toutefois, malgré la présence de motifs polymérisables au sein de leurs structures, aucune photo-polymérisation de ces composés en film ou en solution concentrée n'a pu être observée. Plusieurs hypothèses ont été émises pour expliquer cette absence de réactivité.

Premièrement, il semblerait que le cœur fluorescent génère un encombrement stérique trop important si bien que les deux fonctions polymérisables issues de deux molécules distinctes ne parviennent pas à réagir entre elles. L'espaceur, de trop faible longueur, ne parvient pas à compenser ces fortes contraintes spatiales, ce qui limite la probabilité de rencontre entre les deux unités photopolymérisables. D'où une polymérisation très difficile, voire impossible.

Deuxièmement, la grande majorité des composés photopolymérisables rapportés dans la littérature possède deux voire trois fonctions polymérisables par molécule^{130,139,141}. Cette multiplicité permet de créer un réseau moléculaire réticulé parfaitement insoluble : chaque bras permettant de lier la molécule à deux autres molécules après polymérisation, il est facile d'obtenir un système tridimensionnel là où une fonction polymérisable unique se limite à l'obtention d'un système linéaire, plus soluble.

C'est pourquoi il a été jugé pertinent d'envisager une troisième génération de molécules possédant deux fonctions polymérisables par molécule afin d'augmenter le caractère photopolymérisable du matériau ainsi obtenu. Ces premières générations ont alors permis de valider les étapes de fonctionnalisation du cœur émissif par un groupe polymérisable et la faible influence de ce dernier sur les propriétés électroniques du cœur.

2.4. Molécules de troisième génération

2.4.1. Synthèse

2.4.1.1. Stratégie et rétro-synthèse

La troisième génération de molécules s'inspire de la structure des composés de première génération dont la synthèse est plus aisée (Figure 2.19). Afin de disposer de deux fonctions polymérisables par molécule, il a été décidé de déplacer leur « position d'ancrage » sur les phényles en lieu et place du groupe électro-attracteur. Ceci présente également l'intérêt d'alléger le cahier des charges : le groupe vinylidène porteur de la fonction acide carboxylique, impliquée initialement dans le greffage du groupe polymérisable, peut désormais être remplacé par un large éventail de groupes électro-attracteurs. En modifiant ces derniers, il est possible de moduler la couleur d'émission du matériau. Lors de ces travaux de thèse, les efforts se sont portés sur les groupes électro-accepteurs dicyanovinylidène (composé émissif rouge-orangé), aldéhyde (composé émissif vert), et ester (composé émissif bleu).

La synthèse de cette troisième génération a été pensée de façon modulaire. De nombreuses étapes de synthèse sont communes aux trois composés, ce qui limite les difficultés des étapes de synthèse et permet de passer à l'échelle du gramme.

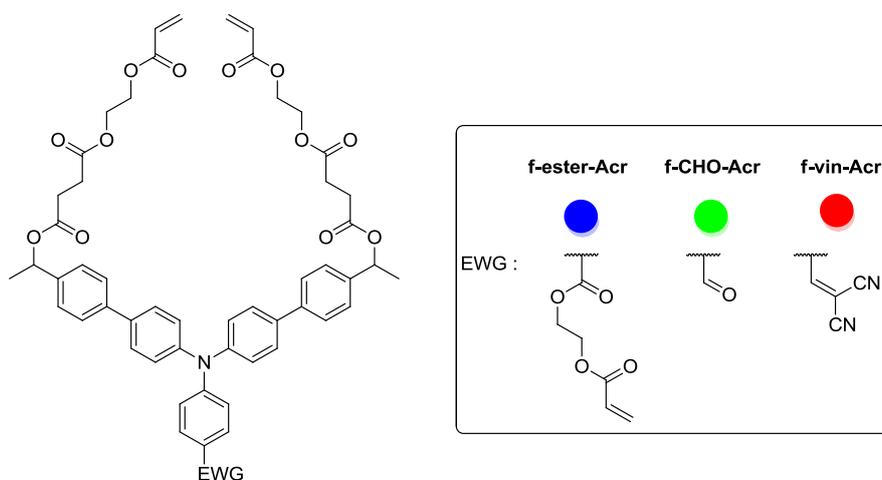


Figure 2.19 : Structures, couleurs d'émission et dénominations des composés de troisième génération.

Dans la suite de ce mémoire, les molécules fluorescentes de troisième génération seront nommées selon une nomenclature inspirée de celle des composés de première et de seconde générations. Le préfixe indique la nature du cœur fluorescent (« f » dans le cas présent puisque la partie lumineuse possède la même structure que celle des composés de première génération), la partie centrale indique la nature du groupe électro-accepteur et par voie de conséquence la couleur d'émission du matériau (« ester » pour l'ester, « CHO » pour l'aldéhyde et « vin » pour le dicyanovinyl), et le suffixe correspond à la fonction polymérisable présente sur la molécule (« Acr » dans le cas présent).

Les groupes encombrants, en partie responsables des propriétés amorphes du matériau, ont également été modifiés. Les unités *tert*-butyles sont remplacées par un méthyle, lui-même lié à une fonction hydroxyle qui sera impliquée dans une réaction d'estérification visant à greffer la fonction polymérisable. L'introduction de deux centres stéréogènes sur la structure de la molécule permet par ailleurs d'augmenter le caractère amorphe du matériau. En effet, le composé précurseur utilisé en début de synthèse se présente sous forme d'un mélange racémique. Le matériau final est donc également composé d'un mélange racémique, beaucoup moins enclin à cristalliser qu'un matériau énantiomériquement pur ou composé de molécules chirales.

Un espaceur aliphatique a également été ajouté entre le cœur fluorescent et la fonction polymérisable. L'intérêt de celui-ci est double. Il permet dans un premier temps de faciliter l'intégration de la fonction polymérisable, et dans un second temps d'éloigner cette dernière du cœur émissif dont l'encombrement stérique important pourrait limiter les phénomènes de polymérisation, comme énoncé en conclusion des générations de composés précédentes.

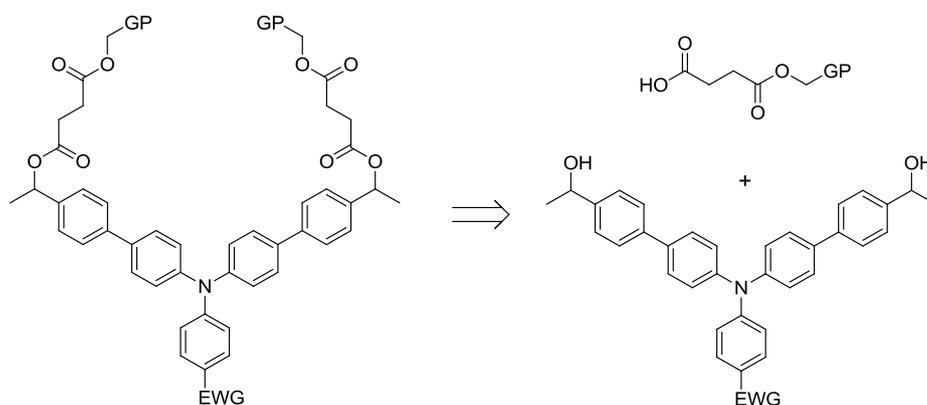


Figure 2.20 : Rétrosynthèse des composés de troisième génération au niveau de l'introduction des fonctions polymérisables.

Tout comme pour les deux premières générations, les fonctions polymérisables sont insérées sur la molécule lors de la dernière étape, de façon à faciliter les travaux de synthèse et éviter des réactions parasites d'addition ou de polymérisation des fonctions acrylates. Afin de limiter le nombre d'étapes réactionnelles impliquant le centre émissif (et donc limiter la perte de matière), l'espaceur succinique est inséré sur l'alcool de la fonction polymérisable avant de réaliser la réaction d'estérification sur le diol (Figure 2.20). Il est également intéressant de constater que la formation éventuelle de *N*-acylurée, produit secondaire indésirable lors de l'étape finale de la synthèse (estérification de Steglich), ne concernera pas le diol, mais l'acide carboxylique facilement obtenu en une seule étape à partir de deux produits commerciaux bon marché.

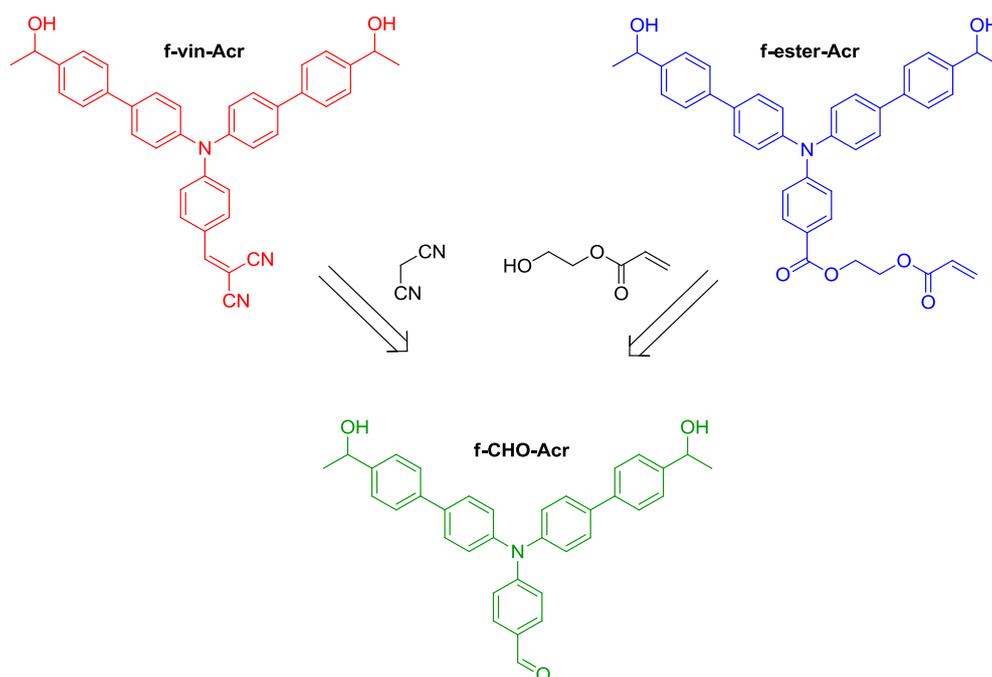


Figure 2.21 : Rétrosynthèse de l'introduction des groupes électro-attracteurs.

Le cœur fluorescent lui-même est obtenu en utilisant la même stratégie que celle adoptée pour les composés des deux premières générations. Le groupe électro-attracteur est introduit au niveau de l'aldéhyde juste avant la réaction d'estérification permettant d'insérer les fonctions polymérisables (Figure 2.21). On peut noter ici la grande modularité de la voie de synthèse choisie : si la fonction aldéhyde n'est pas transformée, le composé émet dans le vert. Si la fonction aldéhyde subit une réaction de Knoevenagel en présence de malononitrile, le matériau émet dans le rouge. Enfin, si elle est oxydée en acide carboxylique, le composé émet dans le bleu après estérification. Il est ainsi possible d'obtenir trois composés aux propriétés d'émission différentes à partir d'une molécule commune.

Les groupes phényles portant les centres chiraux sont insérés sur le composé **Br-CHO** selon une double réaction de couplage de Suzuki-Miyaura (Figure 2.22). L'acide boronique **12** utilisé lors de ce couplage, non commercial, doit toutefois être préalablement synthétisé.

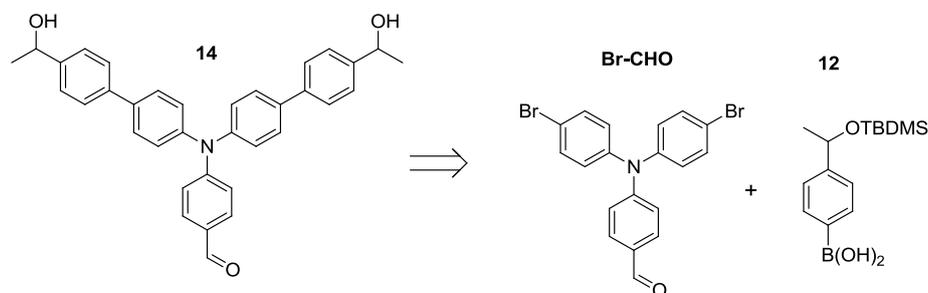


Figure 2.22 : Rétrosynthèse du cœur fluorescent-clé permettant d'aboutir à une palette d'émetteurs de couleur distincte.

2.4.1.2. Synthèse de l'acide boronique et couplage de Suzuki-Miyaura

Dans un premier temps, l'alcool secondaire du composé commercial (l'alcool 4-bromo- α -méthylbenzylique) est protégé sous la forme d'un éther silylé **11**. Le groupe protecteur choisi est l'éther de *tert*-butyldiméthylsilyle (TBDMS). En effet, ce dernier est beaucoup plus stable que son homologue triméthylsilylé et peut être facilement déprotégé via l'utilisation d'un sel de fluorure. Cette protection se fait en présence de chlorure de *tert*-butyldiméthylsilyle et d'un excès d'imidazole dans le DMF. La réaction est également catalysée par la 4-diméthylaminopyridine. La purification du composé protégé **11** est aisée, puisque les impuretés sont éliminées par lavage de la solution organique avec une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium et par distillation au four boule à boule (également nommé Kugelrohr d'après sa dénomination d'outre-Rhin) après évaporation du solvant. La masse molaire plus élevée du composé **11** permet en effet de distiller les différentes impuretés à des températures modérées (un chauffage du mélange réactionnel à 70°C est suffisant pour obtenir un produit exempt d'impuretés, les basses pressions permettant de faciliter l'évaporation des sous-produits (probablement silylés)).

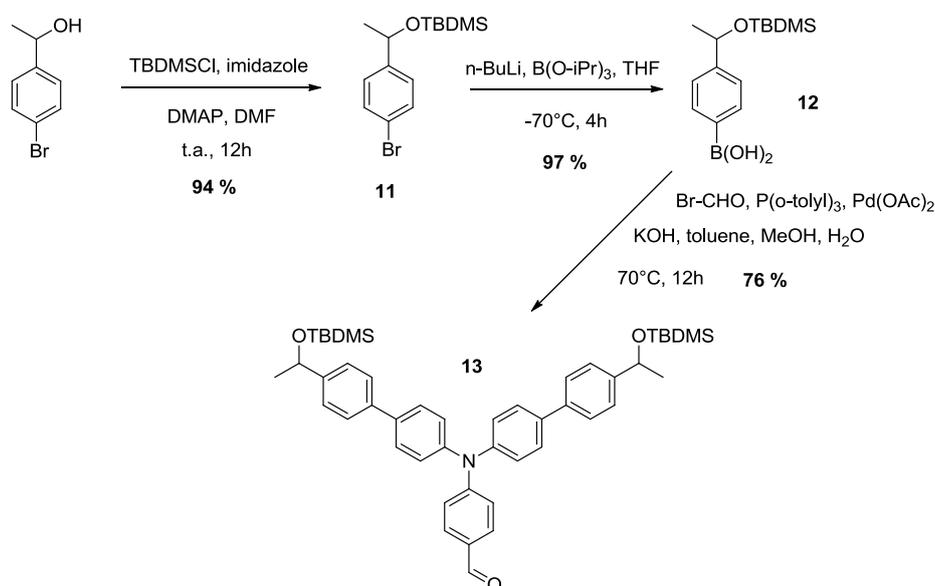


Figure 2.23 : Synthèse du composé commun aux trois molécules de troisième génération.

Le dérivé bromé **11** est ensuite traité à l'aide de *n*-butyllithium afin de réaliser un échange halogène-métal à basse température (-80°C). L'addition de triisopropylborate permet d'obtenir l'acide boronique désiré **12** après acidification du milieu réactionnel par ajout d'acide chlorhydrique dilué. Une fois encore, la purification est aisée, puisque de simples lavages à l'eau sont suffisants pour obtenir une huile jaune clair. Il est toutefois à noter que la pureté d'un acide boronique est difficile à évaluer. En effet, ce dernier a tendance à former des dimères, voire des trimères cycliques (nommés boroxines) en fonction de l'hydratation du milieu, rendant sa purification et sa caractérisation difficiles ¹⁶⁷⁻¹⁷⁰.

L'acide boronique **12** (ou plus précisément le mélange d'acide boronique et d'anhydride boronique) est alors utilisé dans une réaction de couplage aromatique pallado-catalysée de Suzuki-Miyaura. Les conditions réactionnelles utilisées pour cette réaction sont semblables à celles adoptées pour les composés de deuxième génération, bien que le ligand utilisé (tris-*o*-tolylphosphine au lieu de dppf) rende le catalyseur au palladium (0) plus réactif et que la base utilisée (hydroxyde de potassium au lieu du carbonate de sodium) soit beaucoup plus forte. La purification du composé obtenu nécessite cependant d'être réalisée par chromatographie sur gel de silice, ce qui diminue légèrement le rendement de cette étape de synthèse aux alentours 76 %.

Le composé **13** ainsi obtenu constitue le dernier composé commun à la synthèse des trois matériaux envisagés. En effet, ce dernier va être dérivé par la suite en modifiant principalement le groupe électro-accepteur, permettant de moduler la couleur d'émission du matériau.

2.4.1.3. Dérivation du groupe électro-accepteur

Le groupe électro-accepteur de la molécule-clé **13** va être modifié en fonction de la couleur d'émission désirée avant introduction des unités photopolymérisables (Figure 2.24).

Pour le composé émissif vert, aucune modification du moment dipolaire de la molécule n'est nécessaire. En effet, le composé **13** émet naturellement dans le vert et son spectre d'émission n'a pas lieu d'être modifié. La déprotection des fonctions hydroxyles et la réaction d'estérification permettant l'incorporation des bras polymérisables sont donc réalisées directement. Cette déprotection est réalisée dans le THF en présence d'un sel organique de fluorure. La purification du diol résultant **14** se fait par simple lavage à l'eau et à l'hexane. Le brut réactionnel est dans un premier temps dilué dans du dichlorométhane et lavé à l'eau afin d'éliminer les sels organiques en excès, puis dans un deuxième temps dilué dans de l'acétonitrile et lavé à l'hexane afin d'éliminer le produit secondaire TBDMS-F fortement apolaire. Ne reste alors en solution organique que le diol déprotégé **14**, ce qui permet de traiter facilement des quantités de l'ordre du gramme.

Pour le composé émissif rouge-orangé, la déprotection des fonctions hydroxyles est réalisée dans un premier temps selon le même protocole que celui décrit pour le composé émissif vert. La fonction aldéhyde est alors modifiée en dicyanovinylidène. Ce dernier peut être facilement obtenu en faisant réagir le malononitrile sur l'aldéhyde en présence d'une base de Lewis¹³⁸. Cette réaction de Knoevenagel est fort bien connue et facile à mettre en oeuvre. Il suffit de solubiliser l'aldéhyde et le malononitrile dans un mélange d'acide acétique glacial et de pyridine anhydre, puis d'ajouter quelques cristaux d'acétate d'ammonium permettant de catalyser la réaction. De plus, cette réaction s'effectue fort bien à température ambiante et ne nécessite pas de chauffage supplémentaire. La purification du composé obtenu **15** est également aisée, puisqu'un ajout d'eau acide au milieu réactionnel permet de précipiter le composé **15** tout en solubilisant les autres composés organiques (acide acétique, pyridine sous forme d'ion pyridinium, etc...).

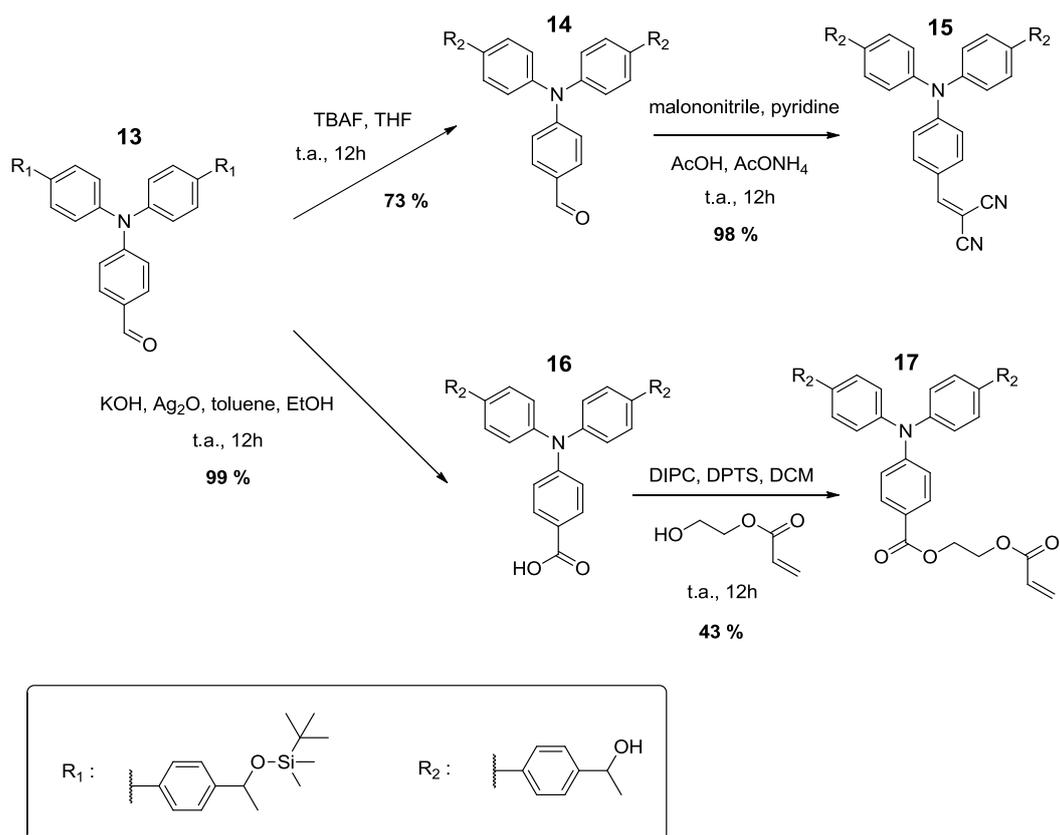


Figure 2.24 : Schéma synthétique introduisant différents groupes électro-attracteurs.

Pour le composé émissif bleu, plusieurs étapes réactionnelles sont nécessaires. Il est tout d'abord nécessaire de modifier le transfert de charge en remplaçant la fonction aldéhyde par une fonction moins électro-attractrice comme l'ester. Une telle transformation peut être réalisée par oxydation de l'aldéhyde en acide carboxylique **16** en conditions douces (en milieu basique et en présence d'oxyde d'argent I), suivie d'une estérification pour aboutir au composé **17**. La réaction d'estérification se fait selon le même protocole que celui adopté pour l'introduction des autres groupes polymérisables : *via* la formation d'une O-acylurée intermédiaire permettant de réaliser la réaction à température ambiante. Cette réaction d'estérification est l'occasion d'introduire une troisième fonction polymérisable sur la structure de la molécule, augmentant de ce fait le caractère photo-polymérisable du matériau final. La déprotection des fonctions hydroxyles est également réalisée avant l'estérification de Steglich afin de prévenir toute réaction parasite éventuelle d'addition nucléophile sur la double liaison C=C de la fonction acrylate.

Les trois diols ainsi obtenus présentent des couleurs d'émission différentes et peuvent maintenant être utilisés dans une double réaction de Steglich afin d'incorporer les deux fonctions polymérisables. Cette synthèse est strictement identique pour les trois composés.

2.4.1.4. Addition des fonctions photo-polymérisables

Dans un premier temps, l'espaceur aliphatique est inséré sur le 2-hydroxyéthylacrylate. Cette réaction est facile à mettre en œuvre puisque l'alcool réagit avec l'anhydride succinique (réactif), en présence de triéthylamine catalysant l'ouverture de l'anhydride cyclique. Elle s'effectue facilement dans le dichlorométhane et à température ambiante (Figure 2.25). La purification de l'acide carboxylique **18** obtenu est aisée puisque quelques lavages avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique permettent d'éliminer une grande partie des impuretés. L'acide carboxylique **18** se présente sous la forme d'une huile limpide qui a tendance à cristalliser. Il est utilisé tel quel dans les réactions de Steglich dont il est question par la suite.

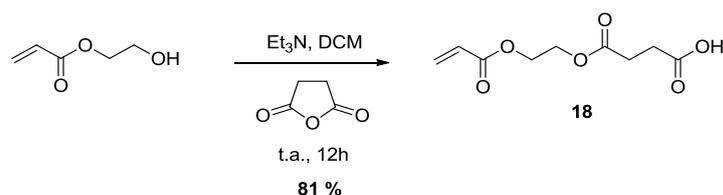


Figure 2.25 : Synthèse du bras comportant la fonction polymérisable.

L'introduction de la fonction polymérisable s'effectue de façon identique sur les trois composés de troisième génération (Figure 2.26), à savoir selon une réaction d'estérification douce de Steglich, à température ambiante et dans le dichlorométhane dans les mêmes conditions opératoires que celles adoptées pour les composés de première et de deuxième générations (utilisation d'un carbodiimide et d'un sel de DPTS afin d'activer l'acide carboxylique sous la forme d'une O-acylurée, plus réactive vis-à-vis de l'alcool.)

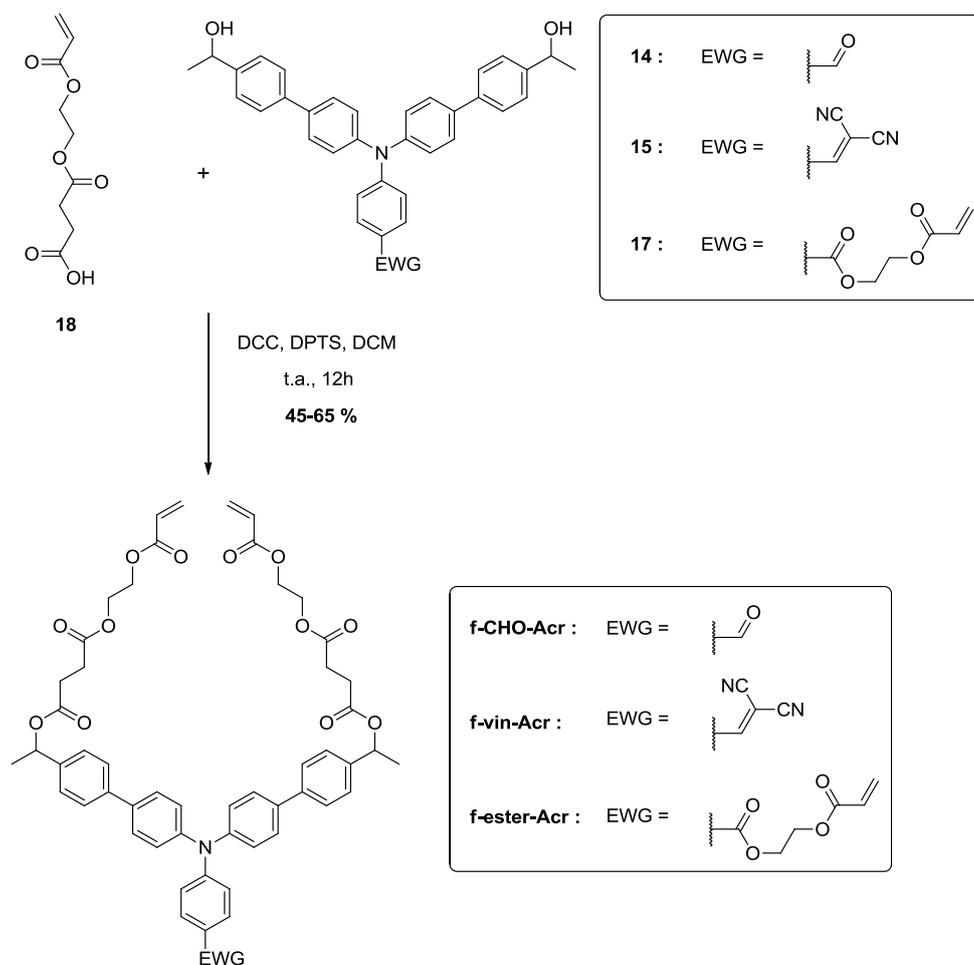


Figure 2.26 : Synthèse des composés finaux de troisième génération.

Afin d'améliorer le processus de purification des composés finaux, un autre carbodiimide a été testé lors de ces synthèses : le dicyclohexylcarbodiimide (DCC) présente en effet l'avantage d'être solide, tout comme la dicyclohexylurée (DCU), produit secondaire généré lors de la réaction. De plus, ces deux impuretés précipitent dans le toluène, ce qui permet de les éliminer par filtration du mélange réactionnel sur fritté, et de faciliter la purification ultérieure par chromatographie sur gel de silice. En effet, l'urée générée suite à la réaction de la DIPC (carbodiimide précédemment utilisée) présentait un rapport frontal proche de celui des composés finaux. Il était par conséquent fréquent de retrouver des traces d'urée dans le composé final, imposant la réalisation d'une seconde purification par chromatographie sur gel de silice avec des risques non négligeables de dégradation des composés par polymérisation intempestive.

Nous avons donc synthétisé trois nouveaux composés (**f-ester-Acr**, **f-CHO-Acr** et **f-vin-Acr**) constituant la troisième génération de molécules, mise au point lors de ces travaux de thèse (Figure 2.19). Les structures très proches de ces trois molécules permettent de mutualiser de nombreuses étapes de synthèse. Les différentes propriétés de ces matériaux sont présentées et discutées dans la section suivante.

2.4.2. Caractérisations

Afin de caractériser ces composés de troisième génération, ceux-ci ont été étudiés en utilisant les mêmes techniques de caractérisation que celles employées pour les composés de première et de seconde générations.

Des analyses thermiques mettent en évidence le caractère amorphe de ces matériaux ainsi que leurs températures de transition vitreuses, inférieures à la température ambiante. La diversité des propriétés d'émission de cette nouvelle triade sera étudiée par des mesures photophysiques et par des simulations informatiques. Enfin, l'analyse électrochimique révélera l'influence du groupe électro-accepteur sur les niveaux énergétique des orbitales HOMO et LUMO.

2.4.2.1. Caractérisations structurales

Ces trois nouveaux composés ont été étudiés par DSC. Tout comme pour les deux premières générations, une transition vitreuse a été observée pour tous les composés de troisième génération. Les températures de transition vitreuse ainsi que les masses molaires des composés sont rassemblées dans le tableau ci-dessous (Tableau 2.13).

Tableau 2.13 : Températures de transition vitreuse T_g mesurées par DSC pour les composés de troisième génération et masse molaire M .

Composés	T_g (°C) ^a	M (g.mol ⁻¹)
f-ester-Acr	2	1024
f-CHO-Acr	6	910
f-vin-Acr	12	958

^a Mesuré avec un gradient thermique de 20°C.min⁻¹.

Dans un premier temps, on constate que les températures de transition vitreuse des composés de troisième génération sont très nettement inférieures aux températures mesurées pour les deux premières générations de molécules (de l'ordre de 40-50°C pour la première et autour de 130-170°C pour la seconde). On peut également noter que ces trois températures de transition vitreuses sont inférieures à la température ambiante. Ceci explique l'état visqueux permanent de ces matériaux émissifs. On peut en conclure que l'ajout de chaînes carbonées non conjuguées à la structure de la molécule permet de diminuer de manière importante sa température de transition vitreuse.

Les températures de transition vitreuse très faibles s'expliquent par la présence de chaînes carbonées aliphatiques et éthylénoxy. Ces liaisons saturées sont connues pour abaisser la température de transition vitreuse du matériau du fait de l'augmentation de la flexibilité et de la mobilité de certains segments moléculaires. C'est pourquoi le comportement physique de ces matériaux est plus proche d'une huile fortement visqueuse ou d'une cire que d'un solide amorphe. Cet état de la matière permet également de s'assurer d'un état amorphe permanent dans les conditions habituelles de conservation. De plus, cette mobilité importante au niveau des

chaînes latérales favorisera le processus de photopolymérisation du matériau en augmentant fortement la probabilité de rencontre des deux fonctions monomères réactives (voir chapitre 3).

2.4.2.2. Caractérisations photophysiques

2.4.2.2.1. Spectroscopies d'absorption et de fluorescence UV-visible stationnaires

Les spectres d'absorption et d'émission UV-vis de ces trois nouveaux composés ont été enregistrés dans le toluène. Les spectres normalisés sont représentés ci-dessous (Figure 2.27).

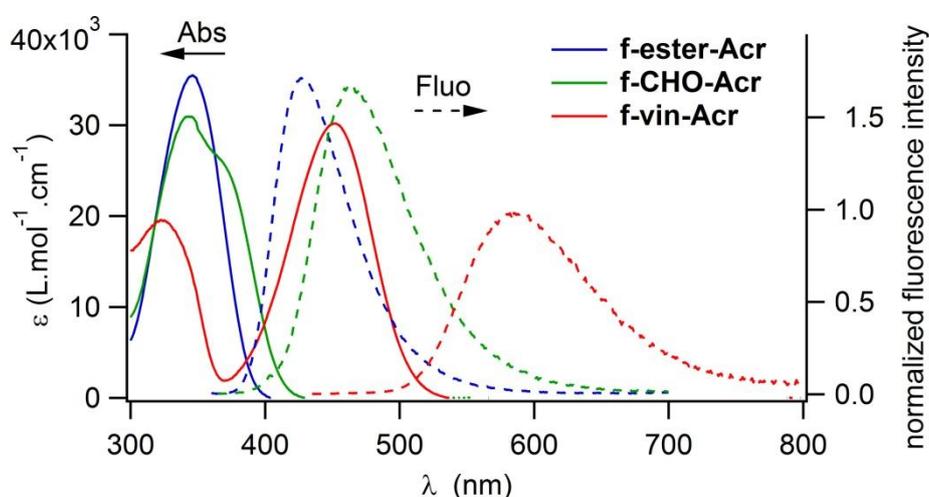


Figure 2.27 : Spectres d'absorption (traits pleins) et d'émission (traits pointillés) des composés de troisième génération en solution dans le toluène ($\lambda_{exc} = 350$ nm pour **f-ester-Acr** et **f-CHO-Acr** et 450 nm pour **f-vin-Acr**).

On peut effectivement constater que ces trois composés de troisième génération possèdent des propriétés optiques différentes. En effet, ces derniers n'absorbent pas et n'émettent pas sur les mêmes plages de longueurs d'onde. Les données extraites de ces mesures sont regroupées dans le tableau ci-dessous (Tableau 2.14).

Tableau 2.14 : Propriétés photophysiques UV-vis des composés de troisième génération **f-ester-Acr**, **f-CHO-Acr**, **f-vin-Acr** en solution dans le toluène.

Composé	λ_{max1}^{abs} (nm)	$\epsilon_{\lambda_{max1}}$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ_{max2}^{abs} (nm)	$\epsilon_{\lambda_{max2}}$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ_{max}^{em} (nm)	$\Delta\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Φ_f
f-ester-Acr	345	35 500	-	-	427	5570	0,30
f-CHO-Acr	345	30 980	370 ^a	25 900	465	5520	0,37
f-vin-Acr	323	19 500	452	30 200	585	5030	0,29

^a : épaulement

Au niveau des spectres d'absorption, on peut remarquer que le composé rouge **f-vin-Acr** possède deux bandes d'absorption distinctes, celle à plus basse énergie étant caractéristique d'un transfert de charge du cœur triphénylamine vers le groupe dicyanovinylidène. Cette bande à transfert de charge n'apparaît plus que sous la forme d'un épaulement pour **f-CHO-Acr** tandis qu'elle est confondue pour le composé bleu **f-ester-Acr** avec les bandes de transfert de charge vers les unités biphényles. Ainsi, l'énergie de la bande à transfert de charge entre le cœur triphénylamine et le groupe électro-attracteur est bien modulée en fonction de la nature de ce dernier, conformément aux attentes et aux résultats obtenus dans le passé.

Cet effet bathochrome plus ou moins accentué en fonction du groupe électro-accepteur se retrouve également sur les spectres d'émission. La longueur d'onde d'émission maximale augmente en effet de 427 nm pour le composé bleu **f-ester-Acr** à 585 nm pour le composé rouge **f-vin-Acr**. De plus, il est intéressant de noter que les déplacements de Stokes de ces trois molécules sont du même ordre de grandeur (environ 5500 cm⁻¹) malgré des spectres d'émission et d'absorption très différents.

Le rendement quantique de fluorescence du composé **f-vin-Acr** est du même ordre de grandeur que ceux observés pour les composés de première et de seconde générations. Ceci est cohérent avec le fait que ce composé de troisième génération émet dans la même gamme de longueurs d'onde que celle de ses prédécesseurs. On peut également noter que le rendement quantique de fluorescence du composé **f-CHO-Acr** est plus élevé que celui du composé **f-vin-Acr**. Ceci peut s'expliquer par le fait que ce composé émette à des longueurs d'onde plus faibles que le composé émissif rouge. En effet, plus le spectre d'émission d'un composé est décalé vers le bleu, plus la probabilité de désactivation non radiative (notamment par conversion interne) du composé en question est faible. Il est toutefois notable de constater que le composé **f-ester-Acr** possède un rendement quantique de fluorescence du même ordre de grandeur que celui du composé **f-vin-Acr**, alors que l'on s'attendrait à observer une valeur beaucoup plus importante. Cette valeur anormalement faible pourrait être due à une désactivation accrue due à des couplages vibrationnels entre états électroniques $^1(\pi\pi^*)$ et $^3(n\pi^*)$, favorisé par la présence d'entités carbonyles et conduisant à un état triplet non radiatif.

Les propriétés optiques de ces trois matériaux ont également été mesurées en couche mince. Les spectres d'absorption et d'émission normalisés obtenus sont représentés ci-après (Figure 2.28).

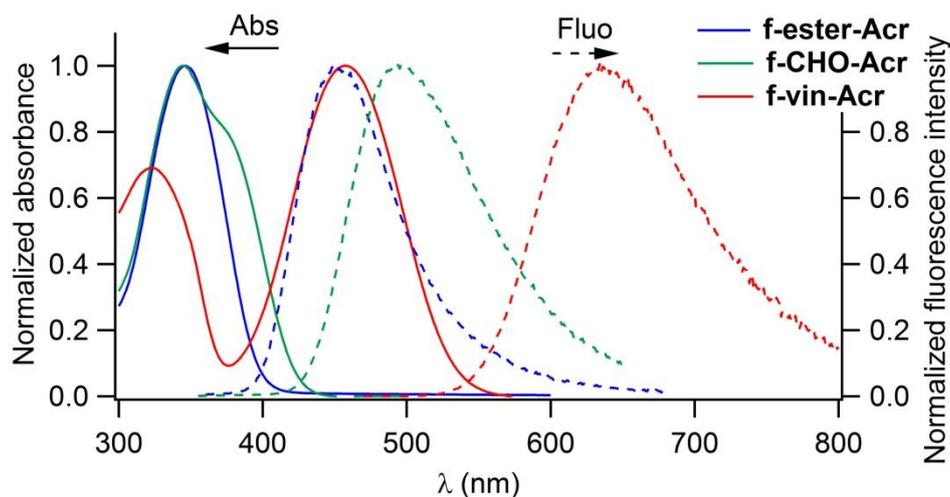


Figure 2.28 : Spectres d'absorption (traits pleins) et d'émission (traits pointillés) des composés de troisième génération (**f-ester-Acr**, **f-CHO-Acr** et **f-vin-Acr**) en couche mince ($\lambda_{exc} = 350$ nm pour **f-ester-Acr** et **f-CHO-Acr** et 450 nm pour **f-vin-Acr**).

On peut remarquer que les spectres d'absorption sont très similaires à ceux mesurés en solution dans le toluène. En revanche, les spectres d'émission sont décalés vers des longueurs d'onde plus élevées par rapport à celles des spectres mesurés en solution dans le toluène : le déplacement de Stokes est en effet plus important à l'état solide qu'en solution dans le toluène. Les valeurs extraites de ces mesures sont rassemblées dans le tableau ci-dessous (Tableau 2.15). Ces comportements rappellent une fois encore ceux observés pour les composés de première et de seconde générations.

Tableau 2.15 : Propriétés photophysiques UV-vis des composés de troisième génération (**f-ester-Acr**, **f-CHO-Acr** et **f-vin-Acr**) en film mince.

Composé	λ_{max1}^{abs} (nm)	λ_{max2}^{abs} (nm)	λ_{max}^{em} (nm)	$\Delta\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Φ_f
f-ester-Acr	345	-	452	6 860	n.a.
f-CHO-Acr	345	370 ^a	496	6 870	0,36
f-vin-Acr	323	458	635	6 090	0,40

^a Epaullement.

En comparant le composé **f-vin-Acr** (composé rouge de la troisième génération) avec les composés de première génération, on peut constater qu'il possède une longueur d'onde d'émission maximale supérieure à celle de ses précurseurs (635 nm contre 605 nm environ pour les composés de première génération). En effet, le groupe électro-accepteur utilisé ici possède un moment dipolaire plus important que celui utilisé pour les composés de première génération en raison du caractère légèrement plus électro-donneur des substituants alkoxy sur les branches biphényles, d'où un état à transfert de charge plus stabilisé et un gap HOMO-LUMO moindre.

Les rendements quantiques de fluorescence en couche mince de deux de ces composés ont également été mesurés à l'aide d'une sphère d'intégration (technique expérimentale détaillée en annexe S2.2). Ceux-ci sont plus élevés que ceux mesurés en solution dans le toluène, ce qui pourrait s'expliquer par une rigidification des structures en phase solide et un amoindrissement des processus de relaxation vibrationnelle non radiatifs. De plus, on peut noter que ce rendement quantique de fluorescence est étonnamment identique pour les deux composés étudiés par cette méthode.

2.4.2.2.2. Mesures de fluorescence résolue en temps

Afin de compléter les mesures de fluorescence stationnaires, des mesures d'émission résolue en temps ont été réalisées sur les composés de troisième génération. Elles permettent de calculer les temps de vie des états excités (notés τ) à partir d'une modélisation appropriée des déclin obtenues (Figure 2.29).

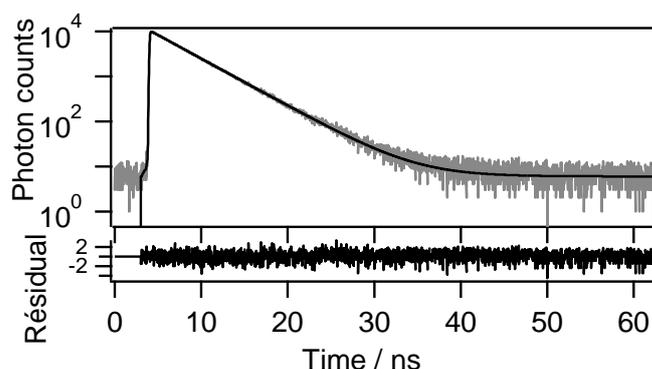


Figure 2.29 : Déclin de fluorescence mesuré dans le toluène pour le composé **f-vin-Acr** ($\lambda_{exc} = 450$ nm, $\lambda_{em} = 600$ nm) et modélisation. Le résidu entre les données expérimentales et théoriques est indiqué en contrebas.

Ces mesures sont réalisées en solution dans le toluène. Les valeurs obtenues après modélisation des déclin obtenus par des lois exponentielles et minimisation selon un algorithme des moindres carrés récursif sont présentées dans le tableau 2.16 ci-dessous :

Tableau 2.16 : Valeurs des constantes de temps obtenues après modélisation des déclin d'émission mesurés en solution dans le toluène.

Composés	τ_1 (ns)	A_1	f_1	τ_2 (ns)	A_2	f_2	χ^2_R
f-ester-Acr	1,84	12 826	1,00	-	-	-	1,05
f-CHO-Acr	3,99	5 202	0,60	1,69	8 167	0,40	0,97
f-vin-Acr	4,12	10 806	1,00	-	-	-	1,01

On peut remarquer que contrairement aux composés de première et seconde générations, les constantes de temps τ_i de ces déclins varient grandement d'un composé à l'autre. Ceci est dû à leurs propriétés d'émission différentes : le spectre d'émission (et par conséquent le processus d'émission) n'étant pas le même, il est logique de constater des temps de déclin différents pour chacun des composés de troisième génération. On peut également remarquer que les déclins les plus courts correspondent aux espèces émettant à plus haute énergie.

Alors que les composés **f-ester-Acr** et **f-vin-Acr** présentent des déclins mono-exponentiels, **f-CHO-Acr** présente un déclin biexponentiel avec deux composantes ayant des contributions relativement proches (0,6 et 0,4). Cette anomalie a déjà été constatée sur des composés similaires possédant un aldéhyde en tant que groupe électro-accepteur (les précurseurs **7** et **9** par exemple). Il semblerait que ces émetteurs pourvus d'une fonction aldéhyde possèdent intrinsèquement deux composantes d'émission.

Ces mesures résolues en temps ont également été effectuées pour les composés sous forme de films minces (Figure 2.30). Les valeurs obtenues après traitement des courbes sont regroupées dans le tableau 2.17 ci-dessous :

Tableau 2.17 : Valeurs des constantes de temps obtenues après modélisation des déclins d'émission mesurés en film mince.

Composé	τ_1 (ns)	A_1	f_1	τ_2 (ns)	A_2	f_2	τ_3 (ns)	A_3	f_3	χ^2_R
f-ester-Acr	2,93	3 500	0,43	1,29	10 539	0,57	-	-	-	1,02
f-CHO-Acr	3,97	6 035	0,65	1,38	5 657	0,21	7,86	662	0,14	0,93
f-vin-Acr	2,38	5 914	0,68	0,59	5 242	0,15	5,67	619	0,17	1,09

On peut remarquer que ces déclins comportent plus de composantes du fait des interactions intermoléculaires ayant lieu à l'état excité, rendant leur interprétation plus complexe. Mis à part le composé **f-ester-Acr** qui ne possède que deux composantes de contribution relativement proches, les déclins de ces émetteurs sont composés de trois composantes : une majoritaire et deux minoritaires (un temps court et un temps long).

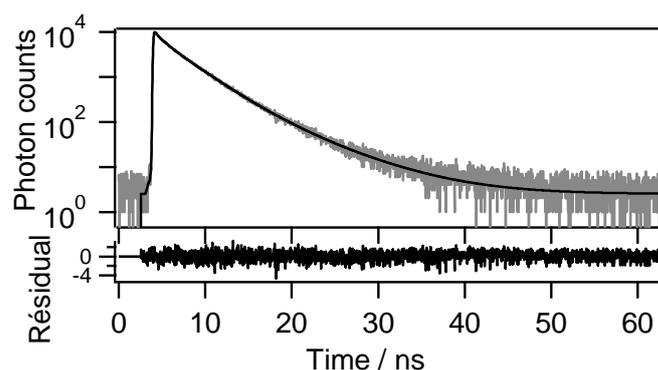


Figure 2.30 : Déclin de fluorescence mesuré en film mince pour le composé **f-vin-Acr** ($\lambda_{exc} = 450$ nm, $\lambda_{em} = 600$ nm) et modélisation. Le résidu entre les données expérimentales et théoriques est indiqué en contrebas.

Suite à ces caractérisations photophysiques, les données expérimentales sont comparées aux données théoriques issues d'une série de simulations TD-DFT. Les résultats de ces calculs permettent également d'appréhender la localisation spatiale des orbitales de ces molécules.

2.4.2.2.3. Simulations numériques

Des simulations numériques TD-DFT (B3LYP / 6-31+G(d,p) en phase gaz) ont également été effectuées sur les trois composés de troisième génération. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 2.18 suivant.

Tableau 2.18 : Niveau énergétique théorique des orbitales HOMO et LUMO, valeurs énergétique et longueurs d'onde d'absorption maximale théorique des transitions HOMO-LUMO et HOMO-LUMO+1 des composés de troisième génération (calculés par TD-DFT, B3LYP / 6-31+G(d,p)).

Composé	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	Transition HOMO-LUMO			Transition HOMO-LUMO+1		
			E_g (eV)	λ_{exp}^{max} ^a (nm)	λ_{th}^{max} (nm)	E_g (eV)	λ_{exp}^{max} (nm)	λ_{th}^{max} (nm)
f-ester-Acr	-5,44	-1,65	3,32	345	374	3,40	n.a.	364
f-CHO-Acr	-5,66	-2,01	3,23	370	377	3,48	345	357
f-vin-Acr	-5,85	-2,87	2,74	452	453	3,52	323	352

^a : Mesuré dans le toluène.

On peut remarquer que les valeurs théoriques des longueurs d'onde d'absorption maximales sont proche des valeurs expérimentales en ce qui concerne la transition HOMO-LUMO. La prédiction des transitions HOMO-LUMO+1 est toutefois moins précise (12 nm de différence entre théorie et expérience pour **f-CHO-Acr** et 29 nm pour **f-vin-Acr**).

On peut observer une diminution progressive de l'énergie correspondant à la transition HOMO-LUMO avec la force du groupe électro-attracteur de la molécule : de 3,32 eV pour

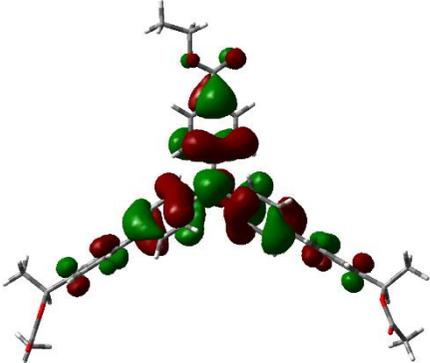
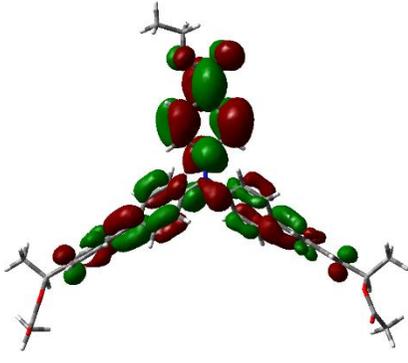
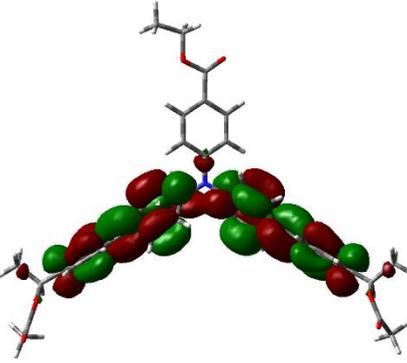
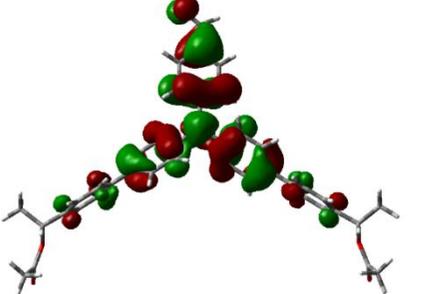
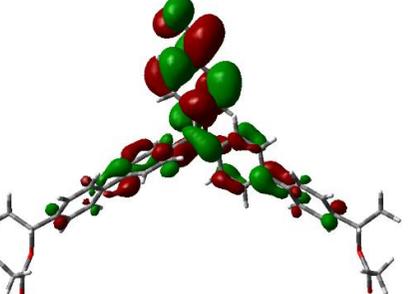
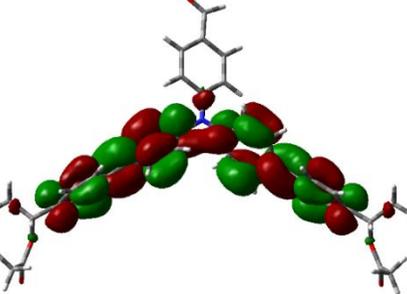
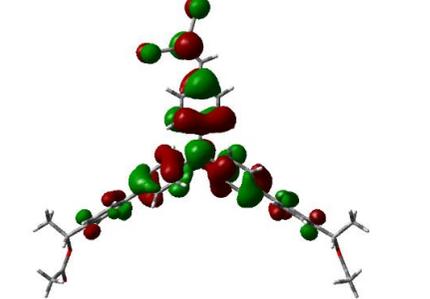
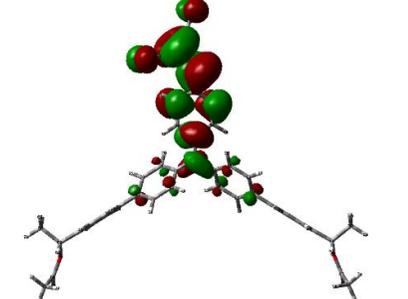
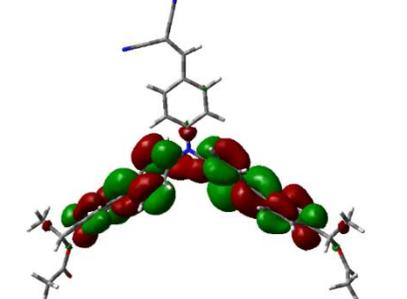
f-ester-Acr elle diminue à 2,74 eV pour **f-vin-Acr**. Cet effet est en revanche inversé mais minime pour la transition HOMO-LUMO+1 : on observe une augmentation de l'énergie de 0,12 eV entre **f-ester-Acr** et **f-vin-Acr**, contre une diminution de 0,58 eV dans le cas précédent.

Il est également intéressant de noter que cette modulation de l'énergie de la transition HOMO-LUMO de ces composés se fait principalement par modification du niveau énergétique de l'orbitale LUMO : celle-ci varie de 1,22 eV d'un extrême à l'autre alors que l'énergie de l'orbitale HOMO ne varie que de 0,41 eV. Ces considérations théoriques sont en accords avec les mesures expérimentales, bien que les valeurs numériques ne soient identiques (voir section 2.4.2.3).

Les orbitales moléculaires issues de ces calculs ont également été représentées dans le tableau 2.19. On observe comme attendu une orbitale LUMO relativement centrée sur les groupes électro-accepteurs, créant le phénomène de transfert de charge responsable du décalage des spectres d'émission de ces composés. Cette localisation de la LUMO est particulièrement prononcée pour le composé **f-vin-Acr**, moins visible pour le composé **f-CHO-Acr** et très peu marquée pour le composé **f-ester-Acr**, en accords avec l'expérience.

Aux côtés de ces études photophysiques, il est pertinent à nouveau d'étudier les propriétés électrochimiques de ces nouveaux matériaux afin de déterminer leurs potentiels d'oxydation et de réduction et d'obtenir un aperçu de leurs propriétés de transport de charge gouvernant la migration et par conséquent la recombinaison des excitons en leur sein.

Tableau 2.19 : Orbitales moléculaires HOMO, LUMO et LUMO+1 des composés de troisième génération calculés par TD-DFT.

Composé	HOMO	LUMO	LUMO+1
f-ester-Acr			
f-CHO-acr			
f-vin-acr			

2.4.2.3. Caractérisations électroniques

Tout comme les composés de première et de deuxième générations, ces trois nouveaux composés sont analysés par voltampérométrie cyclique (Figure 2.31). Les voltampérogrammes représentés sur la figure ci-dessous ont été obtenus dans des conditions analogues à celles utilisées précédemment.

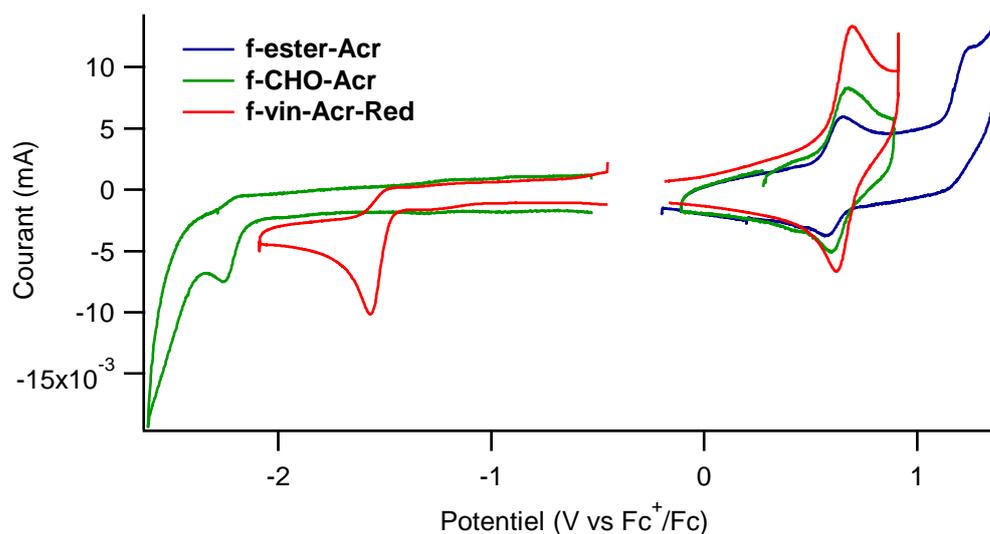


Figure 2.31 : Voltampérogrammes des composés de troisième génération référencés par rapport au ferrocène ($< 10^{-3}$ mol.L $^{-1}$ dans CH $_3$ CN ; électrolyte support : nBu $_4$ NPF $_6$ (0,1 mol.L $^{-1}$) ; vitesse de balayage : 0,1 V.s $^{-1}$; électrode de travail : carbone vitreux ; Contre-électrode : Pt ; Electrode de référence : Ag/AgCl).

On peut constater qu'une vague d'oxydation quasi-réversible est visible pour tous les représentants de la troisième génération. Une vague de réduction irréversible est également observée pour le **f-CHO-Acr** et le **f-vin-Acr**. En revanche, aucune réduction n'est observée pour le composé **f-ester-Acr**.

Les potentiels d'oxydation et de réduction mesurés ainsi que les niveaux énergétiques des orbitales HOMO et LUMO calculés à partir de ces valeurs sont représentés dans le tableau 2.20 ci-dessous. Dans le cas de l'oxydation, les potentiels indiqués sont le potentiel de début de vague (E_{onset}^{ox}) et le potentiel de demi-vague ($E_{1/2}^{ox}$). Dans le cas de la réduction, le potentiel de demi-vague ne peut être calculé en l'absence d'une vague d'oxydation. C'est pourquoi cette valeur est remplacée par le potentiel de pic cathodique (E_{pc}^{red}).

Tableau 2.20 : Potentiels d'oxydation et de réduction mesurés pour les composés de troisième génération et niveaux énergétiques des orbitales HOMO et LUMO calculés à partir des données électrochimiques.

Composé	Potentiel d'oxydation (V vs Fc ⁺ /Fc)		Potentiel de réduction (V vs Fc ⁺ /Fc)		$E_{HOMO\ calc.}$ (eV)	$E_{LUMO\ calc.}$ (eV)
	E_{onset}^{ox}	$E_{1/2}^{ox}$	E_{onset}^{red}	E_{pc}^{red}		
f-ester-Acr	0,54	0,65	n.a.	n.a.	-5,6	n.a.
f-CHO-Acr	0,57	0,67	-2,15	-2,26	-5,7	-3,0
f-vin-Acr	0,57	0,69	-1,47	-1,57	-5,7	-3,6

On peut remarquer que le potentiel d'oxydation du **f-vin-Acr** est le plus élevé des trois composés alors que le potentiel d'oxydation du **f-ester-Acr** est le plus faible (0,69 V vs Fc⁺/Fc pour le premier et 0,65 V vs Fc⁺/Fc pour le second). On peut également remarquer la similarité entre les potentiels d'oxydation, due à une proximité énergétique entre les HOMO des différents composés (énergie aux alentours de -5,7 eV). L'influence du groupe électro-attracteur est beaucoup plus visible au niveau des potentiels de réduction et des niveaux énergétiques des orbitales BV. En effet, plus le caractère électro-accepteur de ce groupe est important, plus la réduction du composé est aisée et plus son orbitale BV est stabilisée (*i.e.* basse en énergie). C'est pourquoi le composé **f-vin-Acr** (possédant un groupe électro-accepteur fort) présente une réduction à un potentiel relativement élevé (-1,57 V vs Fc⁺/Fc) et une orbitale BV à basse énergie (-3,6 eV) alors que le composé **f-CHO-Acr** (possédant un groupe électro-accepteur moins fort) se réduit à un potentiel plus faible (-2,26 V vs Fc⁺/Fc) et possède une orbitale BV à plus haute énergie (-3,0 eV). A fortiori, le composé **f-ester-Acr**, possédant le groupe électro-accepteur le plus faible, ne présente pas de signal de réduction dans la fourchette de potentiels mesurés.

Ces différences de niveaux énergétiques peuvent également être mises en relation avec les spectres d'absorption UV-visible (et par voie de conséquence avec les spectres d'émission) de ces différents composés. En effet, il est possible de calculer à partir des spectres d'absorption et d'émission d'un composé organique la différence d'énergie entre ses orbitales HOMO et LUMO. Ce paramètre (appelé gap optique et noté E_g) correspond à l'énergie de la longueur d'onde à équidistance des maxima d'absorbance et d'émission du composé. Les gaps optiques des composés de troisième génération sont calculés à partir de leurs spectres d'absorption UV-visible mesurés en film (Figure 2.28) et comparés aux gaps électroniques précédemment calculés à partir des mesures électrochimiques. Ces données sont présentées dans le tableau 2.21 ci-dessous.

Tableau 2.21 : Valeurs des gaps optiques et électroniques des composés de troisième génération.

Composé	E_g (eV)	$E_{LUMO\ calc.} - E_{HOMO\ calc.}$ (eV)
f-ester-Acr	3,1	-
f-CHO-Acr	3,0	2,7
f-vin-Acr	2,3	2,1

On peut remarquer que les gaps optiques calculés sont effectivement très proches des valeurs déduites des mesures électrochimiques. Leurs valeurs sont légèrement surestimées du fait d'une absence de prise en compte de la réorganisation électronique et nucléaire comme c'est le cas en électrochimie et d'une différence de polarisation du milieu environnant sur les espèces radicalaires électro-déficitaires ou excédentaires.

La mesure du gap optique pour le composé **f-ester-Acr** permet également d'estimer le niveau énergétique de son orbitale LUMO, impossible à déduire des mesures électrochimiques. Le niveau énergétique de cette orbitale se situerait à environ -2,5 eV, ce qui amènerait à un potentiel de réduction électrochimique d'environ -2,6 V vs Fc⁺/Fc.

Il est intéressant de noter que les valeurs des transitions HOMO-LUMO mesurées lors de ces expériences sont sous-estimées par rapport aux calculs théoriques (voir section 2.4.2.2.3) : les transitions HOMO-LUMO obtenus par mesures spectroscopiques et électrochimiques sont de 3,0 et 2,7 eV pour **f-CHO-Acr** et de 2,3 et 2,1 eV pour **f-vin-Acr** alors que la théorie indique des valeurs de 3,23 et 2,74 eV respectivement.

Les résultats obtenus pour ces trois composés peuvent être comparés à ceux des composés de première génération. On peut en effet remarquer que les niveaux énergétiques des orbitales HOMO des composés de troisième génération sont identiques à ceux des composés de première génération. En revanche, comme décrit précédemment, les niveaux énergétiques des orbitales LUMO varient grandement d'un composé à l'autre. Bien que le composé **f-vin-Acr** possède une énergie pour son orbitale LUMO comparable à celles des composés de première génération, les composés **f-CHO-Acr** et **f-ester-Acr** possèdent des orbitales LUMO beaucoup moins stabilisées (*i.e.* situées à des niveaux énergétiques plus élevés). Ceci aura pour conséquence une moins bonne conductivité de ces matériaux vis-à-vis des électrons. Le niveau des orbitales HOMO de ces trois composés est également très bas, ce qui pourrait aussi conduire à une faible conductivité des trous.

2.5. Conclusion

Ces travaux de synthèse ont permis de générer huit composés différents qui peuvent être classés en trois grandes catégories en fonction de leurs structures.

La première génération de molécules est adaptée d'une série de composés précédemment synthétisés et utilisés au sein de diodes électroluminescentes organiques.^{63,138} Bien que présentant le caractère amorphe recherché et un rendement quantique de fluorescence relativement élevé, ces premiers matériaux se sont montrés peu aptes à polymériser de manière efficace dans les conditions désirées. De plus, les spectres d'émission de ces trois premières molécules sont identiques et ne peuvent être modulés de manière efficace afin de disposer d'une série d'émetteurs couvrant une large gamme de longueurs d'onde du domaine visible.

La seconde génération est dérivée de la première. L'incorporation de motifs carbazolyles au niveau du système π -conjugué visait principalement à améliorer la conductivité électrique du matériau obtenu. Les mesures optiques réalisées sur cette deuxième série de matériaux démontrent que cet ajout a eu une influence négligeable sur les caractéristiques optiques (rendements quantique de fluorescence proches et même longueurs d'ondes d'émission que les composés de première génération). Les mesures voltampérométriques mettent également en évidence des niveaux énergétiques pour les orbitales HOMO et LUMO similaires à ceux mesurés pour les composés de première génération. Le plus faible potentiel de deuxième oxydation ainsi que la plus grande réversibilité de ces deux oxydations laisse toutefois présupposer une conductivité des trous accrue pour ces matériaux comparativement à la première génération.

La structure moléculaire de la troisième série de composés synthétisés est inspirée de la première génération. Afin de pouvoir moduler plus facilement la longueur d'onde d'émission de ces matériaux en modifiant le groupe électro-accepteur, le groupe polymérisable présent sur la molécule a été inséré au niveau du système π -conjugué *via* un espaceur aliphatique. De plus, en profitant de la symétrie axiale de la molécule, il a été possible de facilement insérer deux fonctions polymérisables par molécule, facilitant ainsi la photopolymérisation en couche mince. La plus grande densité en chaînes carbonées flexibles au sein de la structure moléculaire a également pour effet de diminuer fortement la température de transition vitreuse des composés jusqu'à des valeurs en-dessous de la température ambiante. Ces matériaux se présentent alors sous la forme d'une huile fortement visqueuse.

La synthèse modulaire de cette troisième génération a également permis de simplifier considérablement les protocoles de synthèse dont le traitement a été optimisé pour simplifier les étapes de purification. Il a ainsi été possible de synthétiser ces trois nouveaux émetteurs à une échelle relativement élevée (de l'ordre du gramme), indispensable pour des études ultérieures de photopolymérisation, et de mise au point de nouvelles conditions de dépôt par voie liquide, ainsi que pour la réalisation de diodes électroluminescentes organiques et d'essais de photolithographie UV.

Chapitre 3 :
Photopolymérisation : études et optimisations

3.1. Introduction	127
3.2. Présentation des systèmes de photo-amorçage.....	129
3.2.1. Photopolymérisation radicalaire.....	129
3.2.1.1. Système de photo-amorçage radicalaire à un composant : l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyl-diphénylphosphine (type I).....	130
3.2.1.2. Système d'initiation radicalaire à deux composants : oxydation d'un photosensibilisateur par un sel de diphényliodonium (type II)	132
3.2.2. Photopolymérisation cationique : sels de diphényliodonium.....	133
3.3. Paramètres expérimentaux.....	137
3.3.1. Épaisseur du film.....	137
3.3.2. Concentration en photo-amorceur	138
3.3.3. Dose d'exposition.....	138
3.4. Photopolymérisation des composés de troisième génération en film mince	139
3.4.1. Procédés-types de fabrication d'un film photopolymérisable et de photopolymérisation	139
3.4.2. Evaluation de la conversion.....	140
3.4.2.1. Analyse par mesure de l'absorbance du film après développement	140
3.4.2.2. Analyse par mesures de spectrométrie infrarouge en transmission.....	144
3.4.3. Altération de la surface du film	146
3.4.4. Photodégradation du matériau	149
3.4.4.1. Analyses par spectroscopies d'absorption et de fluorescence UV-vis stationnaires.....	149
3.4.4.2. Analyses par fluorescence résolue en temps	152
3.4.5. Evaluation de l'influence de la concentration en photo-amorceur	155
3.4.6. Photopolymérisation sous atmosphère inerte en boîte à gants	156
3.4.7. Etude de la photopolymérisation du composé émissif vert (f-CHO-Acr)	159
3.4.8. Utilisation du système d'amorçage de type II (photopolymérisation à haute longueur d'onde)	162
3.5. Conclusion.....	166

3.1. Introduction

La nécessité d'obtenir des couches émissives rendues insolubles après polymérisation a nécessité l'introduction de fonctions polymérisables sur les composés de troisième génération présentés dans le chapitre précédent. Nous avons retenu les fonctions acrylates, connues dans la littérature pour polymériser par voie radicalaire. (Figure 3.1). L'incorporation de deux entités polymérisables au sein d'une même structure permet de générer un réseau tridimensionnel insoluble tandis que la présence d'une seule entité polymérisable conduit à un polymère linéaire, souvent très soluble dans les solvants usuels.

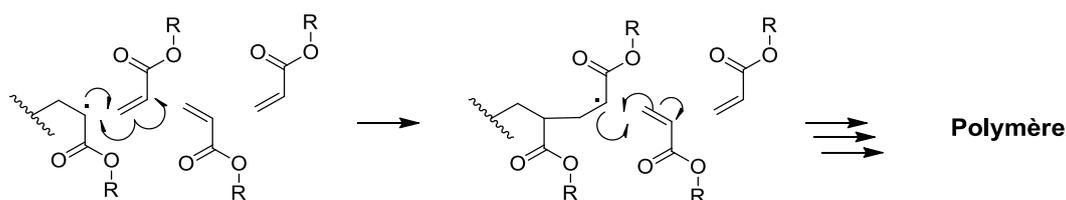


Schéma 3.1 : Mécanisme de polymérisation des fonctions acrylates.

La réaction de polymérisation radicalaire n'est toutefois pas spontanée. Elle nécessite l'utilisation d'amorceurs permettant de déclencher le processus de croissance de la chaîne, encore nommé processus de propagation. Il est alors indispensable de contrôler cette phase d'amorçage que ce soit en film ou en solution. Deux méthodes d'activation sont principalement utilisées dans la littérature : l'activation thermique, et l'activation photochimique.

Dans le cas d'une activation thermique, on augmente la température du milieu réactionnel de façon à amorcer le processus de polymérisation. Toutefois, l'activation thermique se fait usuellement à des températures élevées qui peuvent poser problème dans le cas de composés thermosensibles.

Dans le cas d'une activation par exposition à un rayonnement UV-visible, un amorceur photosensible présent en quantité catalytique absorbe un ou plusieurs photon(s), provoquant son passage à un état excité instable. La plupart du temps, il subit une dissociation pour générer des espèces réactives (radicaux, cations) qui réagissent sur les monomères et engendrent la polymérisation du matériau.

Lors de ces travaux de thèse, nous souhaitons polymériser nos composés en films minces et si possible limiter cette réaction à seulement quelques zones choisies à l'avance. L'utilisation d'une activation thermique ne permet pas la sélection des zones à polymériser : l'élévation de la température du film se fait à l'échelle du substrat. De plus, les températures élevées utilisées lors du processus peuvent entraîner une dégradation prématurée des couches minces.

C'est pourquoi l'utilisation d'une activation photochimique a été privilégiée : elle permet la localisation spatiale des dépôts polymérisés. En effet, le matériau ne réagit qu'au niveau de la zone exposée : le photo-amorceur qui n'est pas excité par le rayonnement lumineux ne réagit pas et n'amorce pas la réaction, permettant la solubilisation des zones non exposées. Cette propriété permet de nombreuses applications pratiques, comme la lithographie, la microlithographie ou

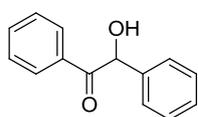
encore la stéréolithographie. Les procédés de photopolymérisation sont également facilement transposables au niveau industriel et peuvent être réalisés à de très nombreuses échelles.

Après une présentation des différents systèmes de photo-amorçage envisagés lors de ces travaux de thèse et une description des mécanismes d'activation associés, nous détaillerons les différents paramètres expérimentaux à prendre en compte pour étudier la photopolymérisation des composés de troisième génération en film mince. Une étude de l'influence de ces paramètres vis-à-vis des propriétés optiques et de l'homogénéité des films minces obtenus sera par ailleurs menée.

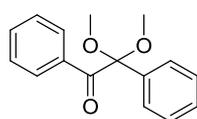
3.2. Présentation des systèmes de photo-amorçage

La photopolymérisation d'un film moléculaire nécessite l'incorporation d'un ou de plusieurs composé(s) faisant office de photo-amorceur(s). De très nombreux photo-amorceurs ont été élaborés et étudiés depuis un siècle (Figure 3.2) ¹¹⁶. Nombre d'entre eux sont effectivement utilisés à l'échelle industrielle dans des applications très variées allant de la colle dentaire à la réalisation de structures tridimensionnelles micrométriques en passant par la microélectronique, ou encore le séchage de peintures ¹⁷¹⁻¹⁷⁴. Ces systèmes de photo-amorçage pouvant inclure une ou plusieurs molécules font intervenir diverses réactions d'activation dépendant de leurs structures moléculaires et du monomère à polymériser.

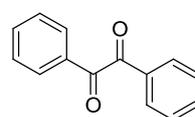
Radical initiators



BZ

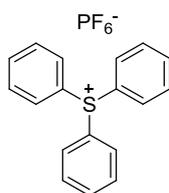


DMPA

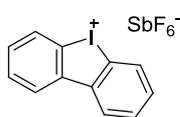


Benzil

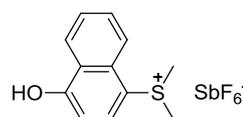
Cationic initiators



TPS



DBI



HNPDMs

Figure 3.2 : Quelques exemples de photoamorceurs commerciaux ¹¹⁶.

3.2.1. Photopolymérisation radicalaire

Dans le cas d'une polymérisation radicalaire, les centres actifs sont des radicaux. Différents systèmes de photoamorçage existent dans la littérature et peuvent faire intervenir un composé unique (comme des dérivés de benzoyle ¹⁷⁵ ou d'oxyde de benzoyle phosphine ¹⁷⁶) ou deux composés interagissant ensemble suite à l'absorption d'un photon. Dans le deuxième cas de figure, il peut s'agir d'une réaction chimique entre les deux molécules (comme un transfert d'hydrogène ¹⁷⁷ ou un transfert d'électron ¹⁷⁸) ou simplement d'un transfert d'énergie entre les deux espèces. Certains systèmes plus complexes peuvent également faire intervenir trois composés différents ¹⁴³ ainsi que divers additifs ¹⁷⁹.

Afin de limiter le nombre de sous-produits et de contaminants au sein des films émissifs appelés à servir de couches émettrices intégrées dans des OLEDs, notre choix s'est principalement limité à des systèmes à composé unique (parfois notés systèmes de photo-amorçage de type I). Le photo-amorceur choisi (l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyl-diphénylphosphine, abrégé en TPO)

ainsi que ses caractéristiques sont présentés dans la section suivante. Un second système d'amorçage particulier faisant intervenir deux espèces a également été testé mais n'a pas été retenu pour la suite des travaux exposés dans le chapitre 4.

3.2.1.1. Système de photo-amorçage radicalaire à un composant : l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyl-diphénylphosphine (type I)

L'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyl-diphénylphosphine est constitué de deux parties distinctes : un dérivé de benzoyle d'un côté et un oxyde de diphénylphosphine de l'autre (Figure 3.3).

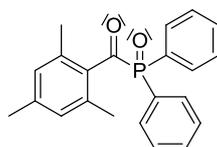


Figure 3.3 : Structure moléculaire de l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyl-diphénylphosphine (TPO).

Les caractéristiques spectroscopiques de ce composé constituent son premier avantage. En effet, ce photo-amorceur présente une bande d'absorption dans le proche UV centrée autour de 381 nm. Malgré la faible intensité de cette bande (coefficient d'absorption molaire de $520 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ à cette longueur d'onde) (Figure 3.4)¹⁸⁰, son énergie permet d'envisager l'utilisation de la raie d'émission à 365 nm des lampes à vapeur de mercure, communément utilisées dans le milieu industriel pour amorcer les processus de photopolymérisation et de réticulation.

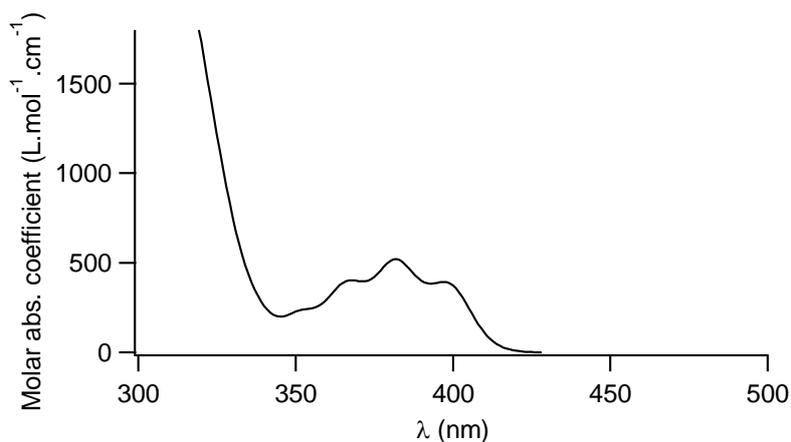


Figure 3.4 : Spectre d'absorption UV-visible du TPO dans le toluène.

De plus, le mécanisme de génération des radicaux lors de l'exposition du TPO à un rayonnement UV a été longuement étudié dans la littérature ¹⁷³. Il s'effectue en deux temps : le composé porté à l'état excité S_1 possède un temps de vie très court de seulement 120 ps et passe à l'état triplet T_1 , lui-même très instable (temps de vie de l'ordre de 100 ps). Ce dernier se décompose ensuite par un clivage de la liaison centrale carbone-phosphore en α du carbonyle (Figure 3.5) ¹⁸¹. Il s'agit ici d'un cas singulier où le processus de croisement intersystème (CIS) constitue l'étape cinétiquement limitante du processus de décomposition : la constante de vitesse k_{CIS} de ce processus est de l'ordre de 8.10^9 s^{-1} contre 1.10^{10} s^{-1} pour la constante de vitesse de dissociation k_α ¹⁸².

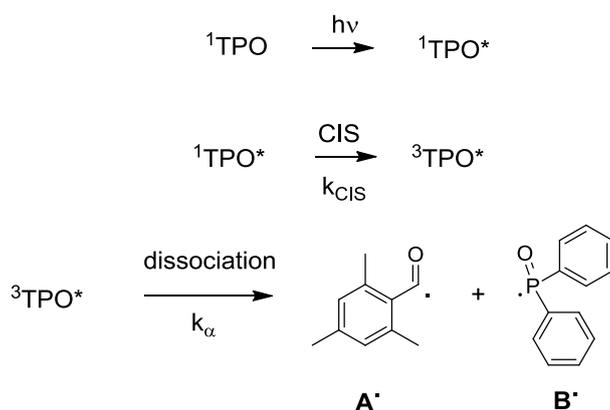


Figure 3.5 : Mécanisme de décomposition du TPO sous rayonnement UV.

Les constantes de vitesse élevées de ces différentes étapes permettent de limiter les réactions parasites de désactivation du TPO n'aboutissant pas à la génération de radicaux (fluorescence, transfert d'excitation non radiatif, etc...), et d'atteindre un rendement quantique de dissociation φ_{diss} d'environ 0,7 ¹⁸³.

De plus, les radicaux formés suite à la décomposition du TPO présentent des réactivités élevées. En effet, les constantes de vitesse de réaction des radicaux **A** et **B** sur le méthacrylate de méthyle sont respectivement de $9.10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et $6.10^7 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ¹⁴³. Ces deux radicaux réagissant de manière indépendante avec les monomères et le milieu environnant, une constante de vitesse expérimentale de l'ordre de $10^7 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ a été mesurée pour des monomères comme le styrène, l'acrylate de méthyle, ou encore l'acétonitrile. Ces caractéristiques cinétiques sont de deux ordres de grandeur plus élevées que celles d'autres photo-amorceurs commerciaux ¹⁸³.

Le TPO possède également un autre avantage non négligeable. Sa décomposition sous lumière UV ne génère pas d'espèces absorbant dans le visible (Figure 3.6). En effet, de nombreux dérivés de benzoyle se photodissocient en des espèces possédant un spectre d'absorption dans le visible, d'où un « jaunissement » progressif du matériau à la fois inesthétique et délétère pour les propriétés d'émission dans le cas d'un système émissif ¹⁸⁴.

L'ensemble des caractéristiques décrites ci-dessus font du TPO un excellent photo-amorceur commercial pour l'application envisagée. C'est pourquoi ce dernier a été utilisé au sein de films

minces émissifs afin de les polymériser sous exposition UV. L'étude de la photopolymérisation des matériaux émissifs de troisième génération en présence de TPO sera détaillée dans la partie 3.4.

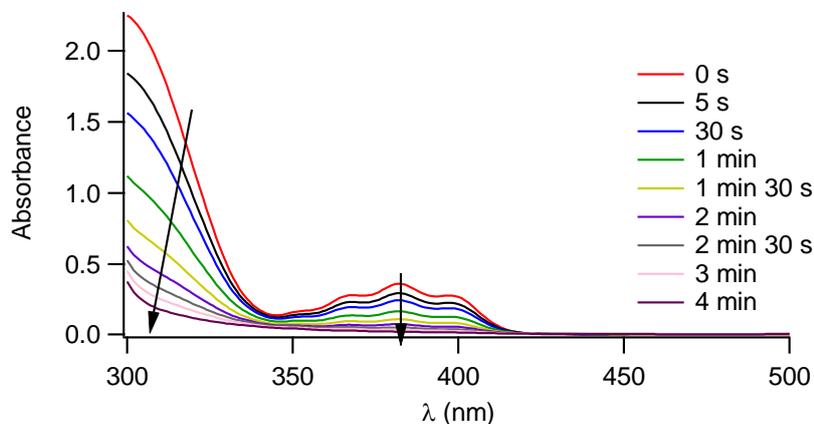


Figure 3.6 : Evolution du spectre d'absorption du TPO en solution dans le toluène ($c_0 = 0,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) en fonction du temps d'exposition ($\lambda_{\text{exp}} = 365 \text{ nm}$; $P_{\text{exp}} = 30 \text{ mW.cm}^{-2}$).

Toutefois, l'exposition de matériaux émissifs à un rayonnement UV peut conduire à une perte importante de leurs propriétés d'émission par photodégradation ou à une inhibition de la réaction de photopolymérisation par transfert d'excitation non radiatif. Afin de prévenir ces réactions compétitives, nous nous sommes intéressés à un second système de photo-amorçage qui permette l'utilisation de longueurs d'onde d'excitation proches ou au-delà de la longueur d'onde d'absorption de l'émetteur photopolymérisable.

3.2.1.2. Système d'initiation radicalaire à deux composants : oxydation d'un photo-sensibilisateur par un sel de diphenyliodonium (type II)

Ce deuxième système d'amorçage se compose de deux espèces chimiques distinctes : un sel de diphenyliodonium Ph_2I^+ (hexafluorophosphate ou antimonate) jouant le rôle de photoamorceur et un donneur d'électrons (PS) absorbant à haute longueur d'onde, jouant le rôle de photosensibilisateur. Il s'agit ici de réaliser une réaction de transfert d'électron du photosensibilisateur porté à l'état excité vers le photoamorceur. Celui-ci se décompose en un radical et un radical cation amorçant la réaction de polymérisation du matériau (Figure 3.7) ¹⁸⁵.

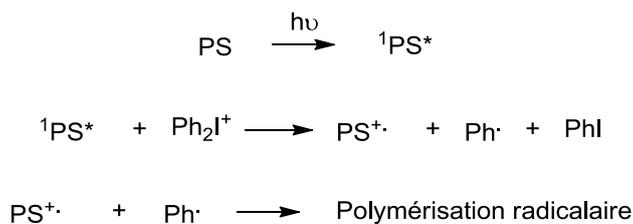


Figure 3.7 : Mécanisme de photosensibilisation de la décomposition du photoamorceur Ph_2I^+ (PS : photo-sensibilisateur).

Dans un premier temps, le couple est ici constitué d'une part d'une indene-1,3(2H)-dione substituée comme photosensibilisateur (**PS-ind**) et de l'hexafluorophosphate de diphényliodonium (Figure 3.8) ¹⁸⁶. La conjugaison de l'indenedione, noyau électroattracteur dans **PS-ind**, avec une amine tertiaire π -conjuguée conduit à l'apparition d'un état à transfert de charge absorbant à faible énergie (480 nm et 635 nm).

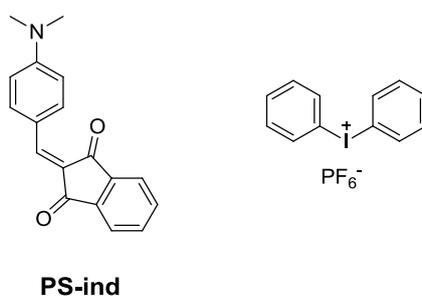


Figure 3.8 : Structure des composés constituant le système de photo-amorçage étudié : le photosensibilisateur **PS-ind** à gauche et le photoamorceur à droite.

Ce colorant à transfert de charge possède deux principaux avantages. Tout d'abord ses bandes d'absorption à hautes longueurs d'onde, permettant de le faire passer à un état excité par absorption d'un photon de faible énergie. Ensuite, le niveau énergétique de son orbitale LUMO ($E_{\text{LUMO PS-ind}} \approx -3,5$ eV) est plus élevé que celui de l'orbitale LUMO du sel de diphényliodonium hexafluorophosphate (-4,2 eV env.), facilitant ainsi la réaction de transfert d'électron ¹⁸⁶.

Les deux systèmes de photo-amorçage (le premier de type I et le second de type II) présentés ci-dessus ont été employés avec différents composés. Leurs performances seront présentées plus avant dans les sections 3.4 de ce chapitre.

3.2.2. Photopolymérisation cationique : sels de diphényliodonium

Tandis que les systèmes précédents sont parfaitement adaptés à un amorçage de polymérisation radicalaire impliquant des unités acrylates, nous avons également eu à nous tourner vers des photoamorceurs de polymérisation cationique. Ces photoamorceurs sont en effet requis dans le

cas de composés à base d'unités oxétane. Ces unités se retrouvent dans certains des émetteurs que nous avons synthétisés mais également dans un précurseur commercial de couches transportrices de trous que nous aurons à utiliser pour réaliser des dispositifs OLEDs (voir chapitre 4).

Le système de photo-amorçage choisi pour initier la polymérisation cationique est identique à celui utilisé dans la littérature et ne fera pas l'objet d'une étude approfondie lors de ces travaux ¹⁸⁷.

Il se présente sous la forme d'un sel de diphenyliodonium, l'hexafluoroantimonate de 4-octyloxydiphényliodonium (OPPI). Celui-ci se compose d'un cœur diphenyliodonium (responsable des propriétés photochimiques), d'une chaîne alkoxy (améliorant la solubilisation du composé dans les solvants organiques), et d'un contre-ion hexafluoroantimonate (Figure 3.9).

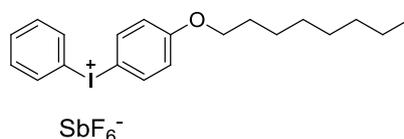


Figure 3.9 : Structure moléculaire de l'hexafluoroantimonate de 4-octyloxydiphényliodonium (OPPI).

Bien que l'utilisation d'un sel de diphenyliodonium ait déjà été évoquée dans la section précédente, le mécanisme mis en jeu dans le photo-amorçage cationique est très différent. En effet, dans le cas présent, on excite directement le sel de diphenyliodonium, ce qui entraîne un processus réactionnel radicalement différent et plus complexe que celui présenté précédemment (Figure 3.10) ^{116,188}.

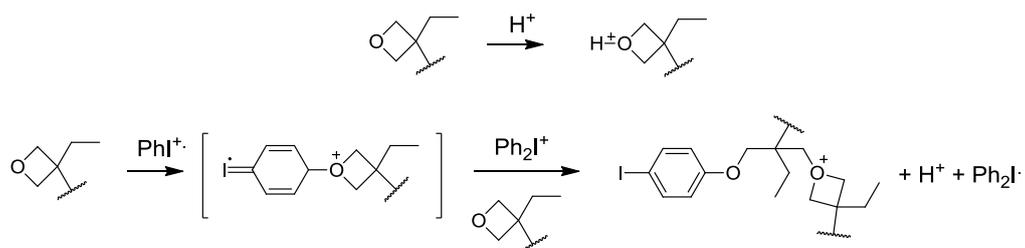


Figure 3.11 : Mécanismes d'amorçage de la polymérisation cationique des oxétanes par un proton (en haut) et par un cation radical phényliodonium (en bas). Ce deuxième processus génère également un proton qui peut à son tour amorcer la polymérisation cationique ¹¹⁶.

Ce système de photo-amorçage cationique a déjà été utilisé pour photopolymériser un film mince de petites molécules afin de réaliser des OLEDs par voie liquide, aussi bien au niveau de la couche transportrice de trous ^{139,190,191} que de la couche émissive ¹³². C'est pourquoi ce photoamorceur sera utilisé dans les mêmes conditions que celles décrites dans la littérature et ne fera pas l'objet d'une étude plus approfondie.

3.3. Paramètres expérimentaux

Après avoir présenté les différents systèmes de photoamorçages adaptés aux molécules étudiées, nous allons désormais nous intéresser aux paramètres expérimentaux à prendre en compte pour réaliser et optimiser la photopolymérisation de composés émissifs sous forme de film mince. Nous considérerons comme paramètres l'épaisseur du film, la concentration en photo-amorceur dans le film, et enfin la dose de rayonnement UV utilisée.

3.3.1. Épaisseur du film

La photopolymérisation en film mince est en effet fortement influencée par l'épaisseur initiale du film pour deux raisons.

Le premier facteur à considérer est la pénétration du rayonnement UV à travers le film. En effet, les réactions photochimiques mises en œuvre font appel à l'absorption de photons par les espèces actives. Il y a donc absorption de la lumière incidente par le photo-amorceur lors du processus d'amorçage et il existe une diminution de l'intensité lumineuse locale qui est proportionnelle à l'épaisseur de matériau traversée par le faisceau et au coefficient d'absorption du film. Ceci est d'autant plus vrai dans notre cas que les molécules constituant le matériau présentent un fort coefficient d'absorption¹⁹². Lorsque l'épaisseur du film devient trop importante (ou le coefficient d'absorption molaire du film trop élevé), il peut y avoir inhibition totale de la polymérisation dans la partie inférieure du film. Cet effet peut toutefois être négligé dans le cas de films très fins (de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres) ou possédant un faible coefficient d'absorption.

Le second facteur inhibant la polymérisation (principalement dans le cas d'un processus radicalaire) est la présence de dioxygène au sein du film, elle-même liée à la porosité de la couche vis-à-vis des gaz. Le dioxygène inhibe avant tout les réactions de polymérisation radicalaire en réagissant rapidement avec les radicaux formés pour donner des radicaux peroxy. Des réactions de terminaison entre un centre actif radicalaire et une molécule de dioxygène sont par ailleurs très fréquentes. Enfin, dans une moindre mesure, le dioxygène peut réagir avec le photoamorceur porté à l'état excité, inhibant la photodissociation du photoamorceur.

Bien que le dioxygène présent au sein du film soit rapidement consommé lors des premières picosecondes du processus de polymérisation¹⁹³, le dioxygène environnant peut continuer de diffuser au sein du film, créant un phénomène d'inhibition non seulement à t_0 , mais également tout au long du processus de polymérisation¹⁹⁴. Cet effet se limite généralement à la surface du film pour des films de plusieurs dizaines de microns d'épaisseur mais devient prépondérant pour des films plus minces. Nous serons donc amenés à conduire les essais de photopolymérisation dans des conditions limitant la présence de dioxygène dans l'environnement immédiat du film (travail sous flux laminaire de gaz inerte ou sous boîte à gants).

3.3.2. Concentration en photo-amorceur

La concentration en photo-amorceur est également un paramètre primordial influant sur les performances de la photopolymérisation. En effet, une concentration trop faible limite la réticulation du milieu et conduit par conséquent à une solubilisation partielle, voire totale du film dans les solvants organique. A l'inverse, une concentration trop élevée peut créer des défauts de surface provoqués par des contraintes mécaniques élevées du fait d'une réticulation trop importante. Elle peut enfin s'accompagner d'une perte importante des propriétés d'émission du film à cause de réactions photochimiques secondaires que nous aurons l'occasion d'examiner par la suite.

Comme les films polymérisés seront utilisés au sein de dispositifs OLEDs, il sera nécessaire d'utiliser une concentration minimale en photo-amorceur. De cette façon, les pertes de transport de charge et de conductivité électrique dues à la présence de produits secondaires (soit isolants, soit jouant le rôle de piègeurs de charge) au sein de la couche émettrice sont minimisées.

3.3.3. Dose d'exposition

La dose UV reçue par le film apparaît enfin comme le troisième paramètre-clé à étudier. Plus le film sera exposé à une dose importante de rayonnement UV, plus le nombre de photo-amorceurs décomposés sera important, et plus le taux de réticulation du film sera élevé. Dans le même temps, une dose élevée occasionnera une dégradation accrue des propriétés émissives. La dose d'exposition E_{exp} peut être exprimée selon l'équation suivante :

$$E_{exp} = P_i \times t_{exp} \quad (20)$$

où E_{exp} est exprimée en $J.cm^{-2}$, P_i est la puissance lumineuse du faisceau incident (en $W.cm^{-2}$) et t_{exp} le temps d'exposition (en s).

Il sera donc nécessaire de trouver un compromis entre puissance et durée d'exposition pour parvenir à une photopolymérisation optimale tout en minimisant la photodégradation des performances d'émission.

3.4. Photopolymérisation des composés de troisième génération en film mince

Afin d'évaluer qualitativement et quantitativement les propriétés de photo-polymérisation des nouveaux composés émissifs synthétisés, plusieurs études sont effectuées. Celles-ci se concentrent particulièrement sur le composé **f-vin-Acr** (composé émissif rouge) pour des raisons de calendrier. Ce composé polymérisable est en effet le premier de la troisième génération dont la synthèse a été optimisée et réalisée en grande quantité. Le composé **f-CHO-Acr** fait également l'objet de quelques tests de polymérisation qui sont présentés séparément (voir section 3.4.7). Le dernier composé (**f-ester-Acr**) a été obtenu en revanche en relativement faible quantité lors de la toute dernière semaine des travaux de synthèse. Il n'a par conséquent pas été possible de réaliser une étude plus poussée de ses propriétés de polymérisation.

Dans un premier temps, les conditions de fabrication des films photopolymérisables ainsi que les conditions d'exposition utilisées sont brièvement présentées. Dans un second temps, il a été nécessaire de prouver l'aptitude à photopolymériser des composés de 3^{ème} génération sous forme de films minces. Pour cela, deux études ont été réalisées. La première étude a mis en évidence la formation d'une couche polymère insoluble après insolation UV. La seconde étude par spectroscopie infrarouge a montré que les fonctions acrylates, alors photoréticulées, avaient bien réagi.

A la suite de ces mesures, une étude plus approfondie portant sur la morphologie et la photoluminescence du film réticulé a été réalisée et s'est attachée à examiner l'influence des différents paramètres-clés énoncés précédemment.

En préambule à ces mesures, deux hypothèses sont initialement formulées. On considère dans un premier temps que la photodégradation du monomère lors de l'exposition et du développement est minime. Ceci implique que le coefficient d'absorption du matériau ne varie pas avec le temps d'exposition et que son processus d'émission n'est pas influencé par la polymérisation. On considère également que l'environnement et la structure de la molécule émissive à l'état excité ne sont pas modifiés, ce qui implique une rigidité et une densité du matériau constantes, et des processus de désexcitation par voie non radiative qui ne sont pas influencés par le temps d'exposition.

3.4.1. Procédés-types de fabrication d'un film photopolymérisable et de photopolymérisation

La plupart des films minces utilisés lors de cette étude a été réalisée à partir des mêmes proportions en (**f-vin-Acr**) et en photoamorçeur (TPO) : le mélange utilisé est une solution de chloroforme contenant 1 % en masse de **f-vin-Acr** et 0,018 % en masse de TPO. De cette façon, le film mince déposé contient 5 % mol. de photo-amorçeur par rapport au monomère **f-vin-Acr**.

Les films minces sont réalisés par dépôt à la tournette d'une solution organique sur des lames de verre de très faible rugosité et préalablement nettoyées. Leur épaisseur est aisément ajustée en modifiant soit la concentration de la solution à déposer, soit la vitesse de rotation des substrats lors du dépôt. Les films obtenus en utilisant les proportions précédemment décrites ont une

épaisseur d'environ 90 nm après séchage. Lors des essais de photopolymérisation en boîte à gants, des films d'une épaisseur d'environ 50 nm sont également obtenus en utilisant une solution plus diluée (0,4 % en masse de **f-vin-Acr** et 0,007 % en masse de TPO).

Pour les tests sous flux laminaire de diazote, les films minces sont placés dans une cuve en verre sous flux laminaire de diazote. Ils sont alors exposés à un rayonnement UV émis par une lampe Hg-Xe équipée d'une fibre optique et d'un filtre passe-bande interférentiel centré sur 365 nm (± 5 nm ; $T > 95$ %). La puissance et le temps d'exposition sont modifiés en fonction des besoins.

Les films polymérisés sont alors plongés quelques secondes dans un cristalliseur contenant un solvant organique (chloroforme), permettant d'éliminer le matériau soluble. Ils sont ensuite séchés à l'air pendant quelques minutes avant de réaliser les différentes mesures d'absorption, d'émission stationnaire ou résolue en temps, etc...

3.4.2. Evaluation de la conversion

3.4.2.1. Analyse par mesure de l'absorbance du film après développement

Afin de mettre en évidence la photopolymérisation du matériau insolé, les films minces de composés photopolymérisables sont exposés à un rayonnement UV sous flux laminaire de gaz inerte (diazote ou argon). La puissance ainsi que le temps d'exposition sont modifiés pour chaque échantillon, permettant ainsi d'évaluer l'influence de ces deux paramètres sur l'efficacité de la polymérisation.

Après exposition et élimination des fractions non polymérisées par lavage dans du chloroforme, seul reste le composé réticulé sur les lames de verre. Une mesure d'absorbance du matériau insoluble est alors réalisée dans la gamme UV-visible. Dans le cas de couches minces, si l'on considère les deux hypothèses initiales valables, on peut écrire la relation suivante :

$$A_{(\lambda)} = \alpha_{(\lambda)} \cdot l \quad (21)$$

où $A_{(\lambda)}$ est l'absorbance du film à la longueur d'onde λ , $\alpha_{(\lambda)}$ le coefficient d'absorption (en cm^{-1}) à la longueur d'onde λ pour le matériau étudié et l l'épaisseur du film. L'absorbance d'un film à une longueur d'onde donnée est par conséquent proportionnelle à son épaisseur en supposant la densité en matériau inchangée.

Il est donc possible d'établir rapidement une relation entre dose d'exposition et épaisseur du film polymérisé *via* la mesure d'absorbance du film mince avant et après développement. Afin de rendre cette démarche valable, il faut néanmoins considérer que le coefficient d'absorption du matériau ou/et sa densité ne sont pas (ou peu) modifiés lors de l'exposition au rayonnement UV.

Afin de représenter aisément les données obtenues, on définit une variable x selon l'équation 22 :

$$x = \frac{A_{(\lambda)}^f}{A_{(\lambda)}^i} \quad \text{avec } 0 \leq x \leq 1 \quad (22)$$

où $A_{(\lambda)}^f$ est l'absorbance du film après développement et $A_{(\lambda)}^i$ est l'absorbance du film avant exposition à la longueur d'onde d'observation λ . Ce rapport correspond à la proportion de matériau rendu insoluble après insolation et développement : pour $x = 1$, la photopolymérisation est quantitative tandis que pour $x = 0$, la photopolymérisation est inefficace.

La fraction calculée est indépendante de la longueur d'onde choisie : les spectres d'absorption initiaux et finaux possèdent la même allure (figure 3.12), bien qu'un très léger effet bathochrome soit perceptible entre les spectres d'absorption avant exposition et après développement. Dans les données suivantes, la longueur d'onde d'absorption maximale du composé polymérisé (450 nm pour **f-vin-Acr** et 345 nm pour **f-CHO-Acr**) est utilisée pour les calculs de x .

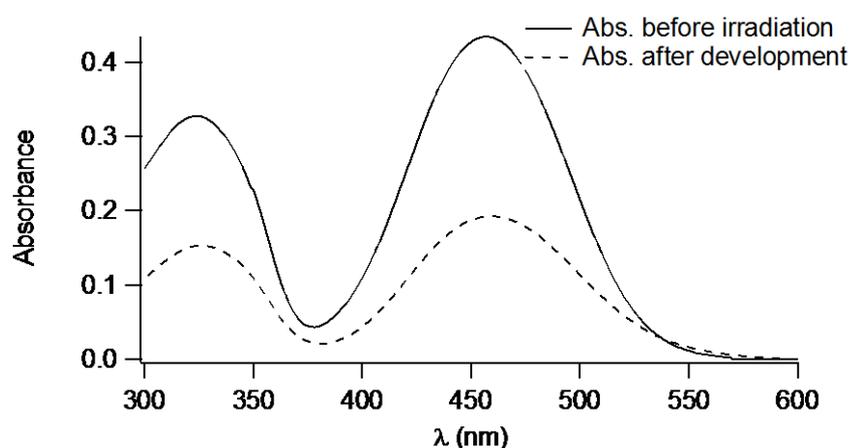


Figure 3.12 : Spectres d'absorption UV-vis d'un film de composé **f-vin-Acr** avant exposition et après développement (5% mol. TPO ; $d_{ini} = 90$ nm ; $\lambda_{exp} = 365$ nm ; $P_{exp} = 200$ mW.cm⁻² ; $t_{exp} = 2$ min).

Le graphique ci-dessous représente l'évolution du facteur x pour un film à base du composé **f-vin-Acr** après développement en fonction du temps d'exposition et pour plusieurs puissances incidentes (Figure 3.13). La concentration en TPO, l'épaisseur initiale du film d_{ini} et la longueur d'onde d'exposition λ_{exp} sont constants.

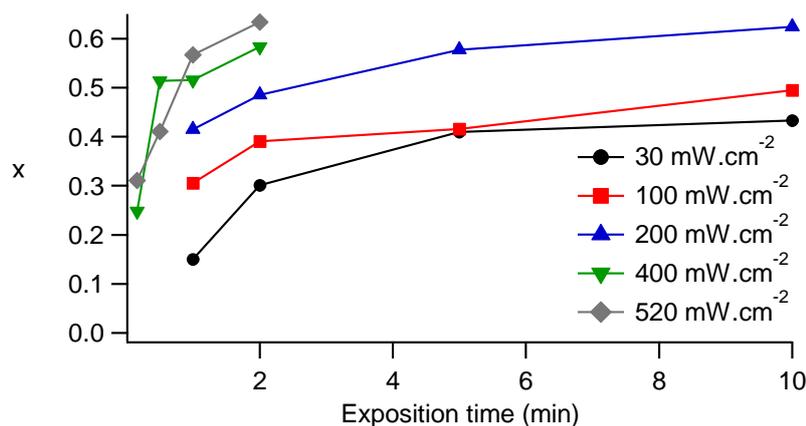


Figure 3.13 : Evolution de x en fonction du temps d'exposition pour différentes puissances lumineuse incidente (5% mol. TPO ; $d_{ini} = 90$ nm ; $\lambda_{exp} = 365$ nm).

On peut noter que l'épaisseur du film insoluble obtenu augmente plus rapidement lorsque la polymérisation est réalisée sous flux lumineux élevé. Le rapport x atteint ainsi un maximum de 0,63 après seulement 2 minutes lorsque la puissance incidente est de 520 mW.cm⁻² alors qu'il reste inférieur à 0,5 lorsque la puissance est inférieure à 100 mW.cm⁻². Il apparait alors intuitif de conclure que la photopolymérisation du composé **f-vin-Acr** s'opère d'autant plus efficacement que la puissance lumineuse incidente est élevée. Il est toutefois nécessaire de normaliser ces performances par rapport à la dose reçue (et donc au nombre de photons incidents reçus) par le film mince (Figure 3.14).

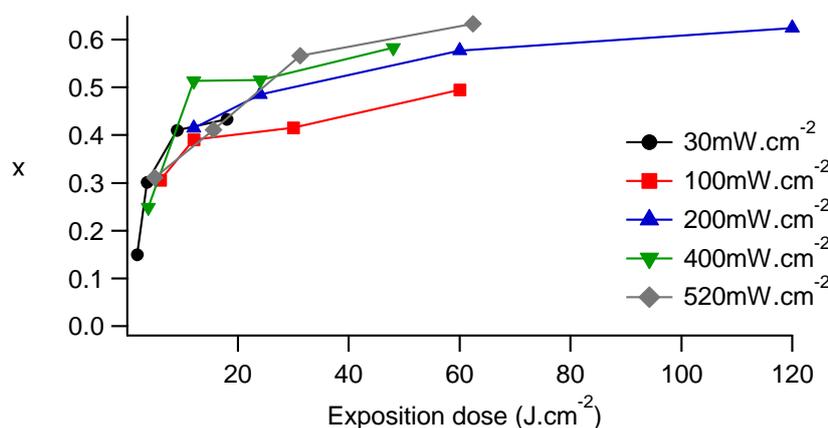


Figure 3.14 : Evolution de x en fonction de la dose d'exposition reçue par le film mince en fonction de la puissance incidente (5% mol. TPO ; $d_{ini} = 90$ nm ; $\lambda_{exp} = 365$ nm).

Suite à cette correction, les résultats obtenus apparaissent moins contrastés bien que la constatation faite plus haut reste valable. En effet, les courbes semblent suivre la même évolution pour les faibles doses d'exposition (inférieures à 20 J.cm⁻²) avant d'atteindre différentes valeurs plafonds.

L'influence de la puissance incidente peut s'expliquer par l'existence d'un processus de terminaison bimoléculaire. En effet, lors d'une polymérisation radicalaire en film, trois processus prépondérants régissent la cinétique de la réaction. La photodissociation de l'amorceur, suivie de la réaction radicalaire avec les chaînes acrylates (étape d'amorçage), la réaction de polymérisation et de réticulation (étape de propagation) et enfin les réactions de fin de polymérisation par inhibition par le dioxygène ou par recombinaison/transfert/dismutation entre deux chaînes en croissance (étape de terminaison). L'évolution de la concentration en radicaux au sein du film mince peut par conséquent s'exprimer de la façon suivante ¹⁹⁵ :

$$\frac{d[M\cdot]}{dt} = R_i - (k_r + k_d) \cdot [M\cdot]^2 - k_{O_2} [O_2][M\cdot] \quad (23)$$

où $[M\cdot]$ est la concentration des chaînes en croissance au sein du film mince, R_i est la vitesse de la réaction d'amorçage radicalaire, k_r et k_d les constantes de vitesse de propagation, de terminaison par recombinaison et de dismutation, k_{O_2} est la constante de vitesse d'inhibition par le dioxygène et $[O_2]$ est la concentration en dioxygène au sein du film. La vitesse de propagation n'apparaît pas ici car on s'intéresse à la concentration totale en radicaux et que l'on considère la constante de vitesse de propagation k_p identique quel que soit la longueur de la chaîne polymérisée.

L'influence de la puissance incidente sur le processus de photopolymérisation est alors plus intuitive : lorsque la puissance incidente utilisée est plus élevée, la génération des radicaux est plus rapide et entraîne une augmentation de leur concentration au sein du film. Cette concentration plus élevée augmente la probabilité de rencontre de deux centres actifs radicalaire. En d'autres termes, plus la puissance incidente est élevée, plus le nombre de réactions de terminaison sera important ¹⁹⁵.

Les mesures d'absorbance présentées ci-dessus sont également accompagnées de mesures d'épaisseur des films obtenus après développement par profilométrie à contact (Annexe S4.1). Ces données permettent de confirmer une corrélation entre épaisseur du film et absorbance (lorsque l'épaisseur du film augmente, l'absorbance augmente également). On peut néanmoins constater que l'équation 21 n'est pas vérifiée : les absorbances des films minces obtenus ne sont pas proportionnelles à leurs épaisseurs. La première hypothèse formulée au début de cette partie n'est donc pas valable. Ceci peut être imputé à une augmentation de la densité du matériau lors du processus de polymérisation, ou encore à une modification de son état de surface (voir section 3.4.3).

En conclusion, la photoréticulation sous UV du composé **f-vin-Acr** en présence d'un photo-amorceur radicalaire a bien été mise en évidence et conduit à un film insoluble. Ce phénomène dépend à la fois de la dose lumineuse reçue par le film et de la puissance incidente du rayonnement utilisé. Lorsque la puissance est relativement faible ($35 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$), le temps d'exposition doit être supérieur à 5 minutes afin d'atteindre un rendement maximal. Lorsque la puissance incidente est plus élevée (400 à $520 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$), le rendement maximal peut être atteint en moins de 3 minutes. De plus, ce rendement maximal augmente avec la puissance incidente. On peut donc en déduire qu'une exposition à un rayonnement UV intense et bref devrait permettre d'obtenir un résultat optimal. Cette conclusion sera toutefois à relativiser suite aux études de spectroscopie de fluorescence et aux mesures de rugosité réalisées sur chacun des films polymérisés (sections 3.4.3 et 3.4.4).

3.4.2.2. Analyse par mesures de spectrométrie infrarouge en transmission

Afin de mettre en évidence la réactivité des fonctions acrylates lors de l'exposition UV, un film de composé **f-vin-Acr** dopé avec 4% de photo-amorceur (TPO) est déposé sur un monocristal de KBr. Son spectre infrarouge en transmission est réalisé. Le film mince est ensuite irradié à 365 nm selon les mêmes conditions expérimentales que celles de l'expérience précédente, puis son spectre infrarouge est de nouveau mesuré. Un nouveau spectre est réalisé sur le film développé, c'est-à-dire débarrassé des parties non réticulées après lavage au chloroforme (Figure 3.15).

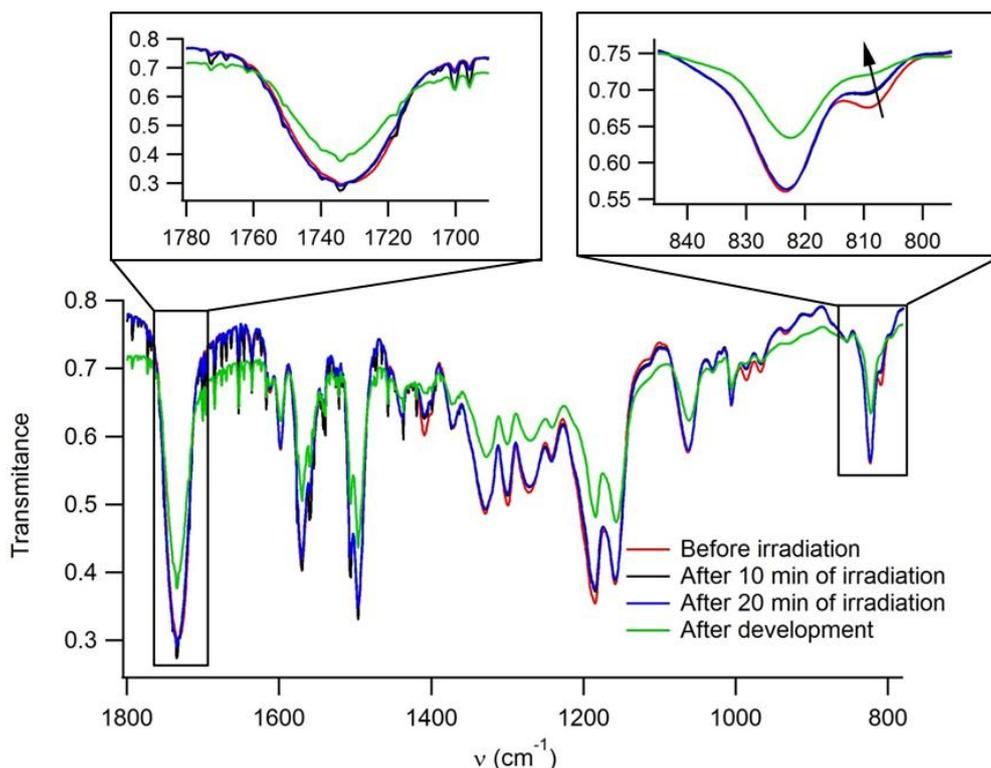


Figure 3.15 : Spectres infrarouge en transmission d'un film mince de **f-vin-Acr** déposé sur un monocristal de KBr avant exposition à un rayonnement UV, après 10 et 20 minutes d'exposition (5% mol. TPO ; $d_{ini} = 90$ nm ; $\lambda_{exp} = 365$ nm ; $P_{exp} = 30$ mW.cm⁻²) et après développement dans un bain de chloroforme. Les encadrés correspondent à des agrandissements de des spectres.

Bien que les spectres IR semblent très similaires, des différences apparaissent au niveau de certaines bandes, en particulier celle centrée à 1735 cm⁻¹ et celle centrée à 810 cm⁻¹. Ces deux bandes correspondent respectivement à la vibration d'élongation $\bar{\nu}_{C=O}$ des carbonyles de la fonction acrylate (se recouvrant avec celles des fonctions esters conjugués des molécules émettrices) et à la vibration de déformation δ_{C-H} du groupe =CH₂ de l'acrylate, hors du plan du système α,β -conjugué. Pour gagner en lisibilité, deux agrandissements de ces bandes de vibration caractéristiques sont précisés en haut du graphe. On peut constater que l'intensité de la bande $\bar{\nu}_{C=O}$ n'est pas notablement modifiée lors de l'exposition UV, tout en étant très légèrement décalées vers des nombres d'onde plus élevés. En revanche, après développement, une très nette augmentation de la transmittance est constatée.

Pour la bande δ_{C-H} , on observe une diminution de son intensité lors de la première exposition puis une stagnation pour une exposition prolongée. En revanche, après développement, tout comme précédemment, une nouvelle diminution de l'intensité est visible.

L'évolution de ces différentes bandes peut être interprétée de la manière suivante. Le signal à 1735 cm^{-1} correspond aux carbonyles de la molécule. Ces derniers sont présents au nombre de 6 (les quatre fonctions ester et les deux fonctions acrylate). Bien qu'ayant un environnement légèrement différent, ils ne peuvent être distingués, et forment une bande large et intense. Lors de la réaction de polymérisation, la vibration des groupes carbonyles présents au niveau des fonctions acrylate est modifiée par perte de conjugaison avec les liaisons alcènes $C=C$ qui se sont transformées en liaisons alkyles $C-C$ (voir Figure 3.1). En raison de la présence de groupes esters sur l'émetteur photopolymérisé, l'augmentation d'énergie de la vibration $C=O$ est difficilement visible. Elle se traduit par un très léger effet hypsochrome de la bande de vibration passant de $1733,5\text{ cm}^{-1}$ à $1734,2\text{ cm}^{-1}$. Lors du développement, une partie du film est solubilisé (on peut observer une coloration de la solution de chloroforme suite au développement). Cette perte de matière est alors responsable de la diminution globale du spectre IR. Le processus de polymérisation implique la transformation de la double liaison $C=C$ des acrylates en liaison simple $C-C$, ce qui conduit à la disparition des modes normaux de vibration associés à cette double liaison (en l'occurrence la liaison $C-H$ dans $=CH_2$). Après la première exposition UV, la diminution de l'intensité de la bande à 810 cm^{-1} est l'indice d'une transformation des doubles liaisons des fonctions acrylate car l'intensité des autres bandes (et plus particulièrement celle présente à 1735 cm^{-1}) n'est pas modifiée.

Il est possible de calculer le taux de conversion des fonctions acrylates à partir de l'évolution des spectres d'absorption IR correspondants. En effet, l'aire de la bande d'absorption à 810 cm^{-1} est proportionnelle à la quantité de fonctions acrylate présentes dans l'échantillon. De plus, afin de s'affranchir d'éventuelles pertes de matière (notamment après développement), on utilise également l'air de la bande d'absorption à 1735 cm^{-1} qui est proportionnelle à la quantité de monomères (polymérisé ou non) présent dans l'échantillon. Il est ainsi possible de calculer le taux de fonctions acrylate ayant réagi lors de l'irradiation en utilisant la formule (24) ci-dessous.

$$R_p(t) = 1 - \frac{A_t^{810} \times A_0^{1735}}{A_0^{810} \times A_t^{1735}} \quad (24)$$

avec $R_p(t)$ le taux de fonctions acrylate ayant réagi à l'instant t , A_0^λ et A_t^λ respectivement les aires des bandes d'absorption à $\lambda\text{ cm}^{-1}$ avant et après exposition.

Le calcul nous indique ainsi que 53 % des fonctions acrylates présentes dans le film mince ont réagi suite à l'exposition UV réalisée sous atmosphère inerte. Il ne reste donc dans le film que 47 % des fonctions acrylates initialement présentes. La perte de matière lors du développement fait chuter cette proportion à 8 %. On peut alors en déduire que la matière solubilisée lors du développement est principalement constituée du monomère n'ayant pas réagi avec les radicaux générés lors du processus.

Ces mesures de spectroscopie infrarouge sur un film de composé **f-vin-Acr** nous permettent donc de mettre en évidence la réactivité et la phototransformation des acrylates et d'anticiper l'insolubilité du réseau organique réticulé. Cette transformation chimique n'est toutefois pas sans conséquences sur les propriétés photophysiques et structurales du film. Il a en effet été

observé lors d'études précédentes que les monomères diacrylate ont la faculté de créer une contraction du film ¹⁷⁴ : le matériau polymérisé est plus dense que le monomère initial, ce qui provoque un mouvement de matière à l'échelle moléculaire, à l'origine de phénomènes de tension interne. Ces contraintes mécaniques ont pour conséquence une augmentation de la rugosité de surface pouvant aller jusqu'au craquèlement du film pour des films très réticulés. L'influence de la rugosité moyenne du film développé en fonction de la dose d'exposition et par conséquent du taux de réticulation du matériau est étudiée dans la section suivante.

3.4.3. Altération de la surface du film

La topographie de plusieurs films photopolymérisés puis développés a été analysée dans un premier temps en utilisant un profilomètre à contact (Dektak Veeco 8). D'autres mesures par microscopie à force atomique sont rapportées plus loin dans le manuscrit (partie 3.4.6). Quelques exemples sont présentés ci-dessous (Figure 3.16).

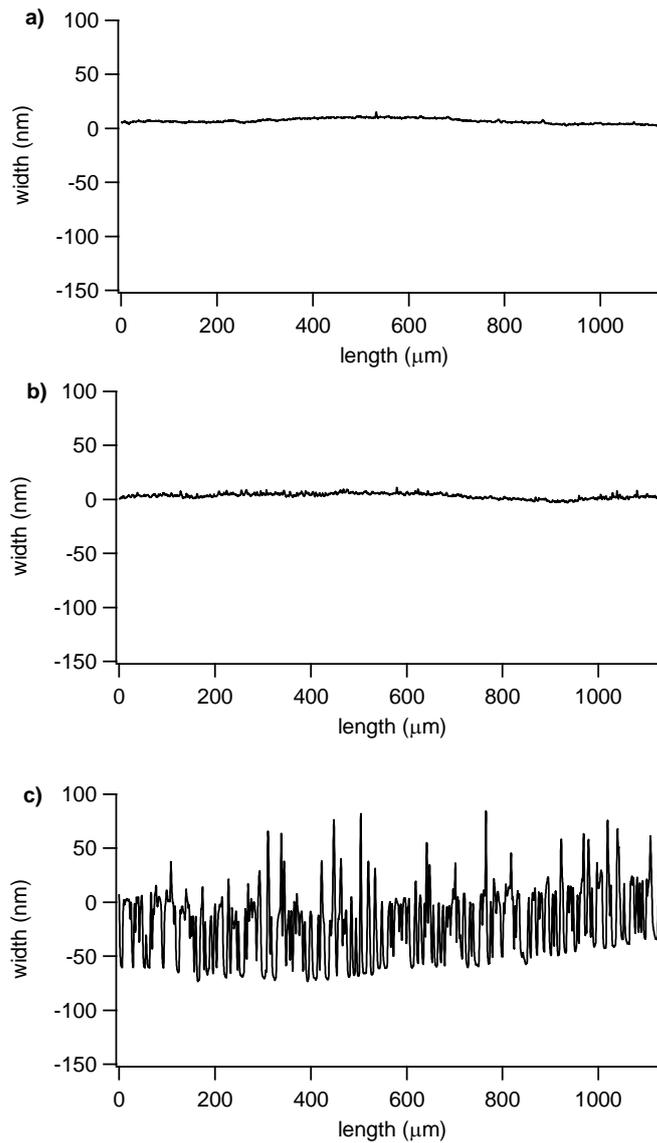


Figure 3.16 : Profils de plusieurs films de composés **f-vin-Acr** mesurés au profilomètre à contact. **a)** film initial (avant exposition ; 120 nm d'épaisseur). **b)** film développé après exposition à 9 J.cm^{-2} (5% mol. TPO ; $d_{ini} = 90 \text{ nm}$; $\lambda_{exp} = 365 \text{ nm}$; $P_{exp} = 30 \text{ mW.cm}^{-2}$; $t_{exp} = 5 \text{ min}$). **c)** film développé après exposition à $31,2 \text{ J.cm}^{-2}$ (5% mol. TPO ; $d_{ini} = 90 \text{ nm}$; $\lambda_{exp} = 365 \text{ nm}$; $P_{exp} = 520 \text{ mW.cm}^{-2}$; $t_{exp} = 1 \text{ min}$).

La différence de rugosité entre ces trois films est manifeste. Il est alors pertinent de vérifier si cette différence peut être corrélée à la dose d'exposition utilisée. Les rugosités moyennes (notées R_a) calculées selon l'équation 25 pour plusieurs films sont représentées en fonction de la dose d'exposition sur le graphe ci-dessous (Figure 3.17).

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i| \quad (25)$$

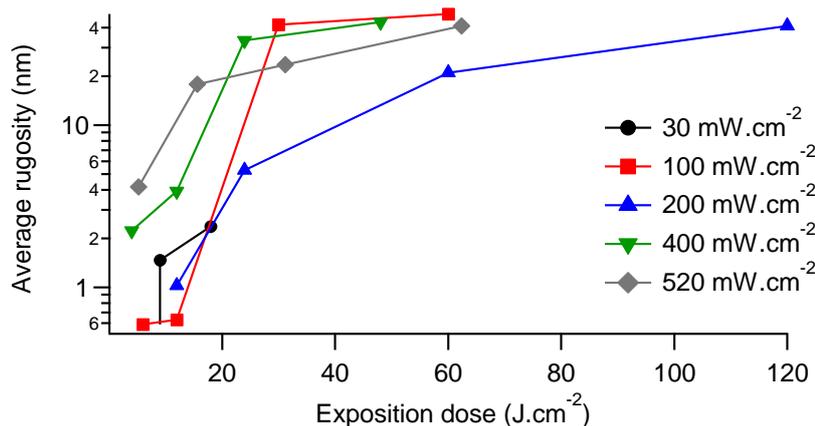


Figure 3.17 : Evolution de la rugosité moyenne des films développés en fonction de la dose d'exposition et de la puissance incidente (la rugosité moyenne est représentée sur une échelle logarithmique par souci de lisibilité).

Sur ce graphe, on peut noter une corrélation très nette de la rugosité moyenne du film obtenu après développement en fonction de la dose d'exposition. En effet, la rugosité du film augmente avec le temps d'exposition. On peut en déduire qu'une réticulation trop importante du système crée des tensions mécaniques au sein du film, d'où les modifications morphologiques se répercutant en surface.

De plus, dans le cas des films développés fortement rugueux (rugosité supérieure à 10 nm), on peut constater de larges fissures ainsi qu'en certains endroits une épaisseur supérieure à l'épaisseur du film avant photopolymérisation. Ces défauts sont observés pour des doses d'exposition très élevées. Il semble qu'à partir d'un niveau critique de réticulation, le matériau se rétracte tellement qu'il se fissure et se soulève sous l'effet des contraintes mécaniques s'appliquant sur le film.

Ces observations démontrent que des films trop fortement réticulés seront impropres à la fabrication de dispositifs OLED. Afin d'obtenir des systèmes électroluminescents efficaces, il sera nécessaire d'obtenir des films présentant une rugosité moyenne réduite. Il semble donc pertinent de définir une dose d'exposition maximale en dessous de laquelle aucune augmentation significative de la rugosité n'est à noter.

Dans un premier temps, on peut exclure toute les conditions conduisant à des films présentant une rugosité supérieure à 10 nm, cette valeur élevée correspondant à des films craquelés et à une intégrité compromise. La dose d'exposition doit donc être inférieure à 20 J.cm⁻². Les fortes puissances incidentes sont également à proscrire, ces dernières provoquant une rapide augmentation de la rugosité moyenne du film.

Toutefois, l'analyse des résultats de cette série de tests atteint ici ses limites. En effet, comme déjà précisé précédemment, ces tests de photopolymérisation ont été réalisés dans une enceinte non hermétique et seulement placée sous flux laminaire de gaz inerte. Ces conditions ne sont pas optimales et les traces de dioxygène encore présentes dans le milieu environnant le film inhibe fortement la réaction de photopolymérisation. Ceci est d'autant plus vrai lorsque l'exposition UV se fait à de faibles doses et/ou à de faibles puissances incidentes.

C'est pourquoi une seconde série d'expériences a été réalisée au sein du Laboratoire de Physique des Interfaces et Couches Minces (LPICM) de l'Ecole Polytechnique-CEA Saclay, située à Palaiseau en collaboration avec Lionel Derue et Bernard Geffroy. Les dépôts, les expositions au rayonnement UV ainsi que les développements ont alors été effectués en boîte à gants sous azote, garantissant des conditions inertes. Les résultats obtenus lors de cette seconde série d'essais sont présentés dans une section séparée (3.4.6) afin d'éviter toute confusion.

Les propriétés émissives des films minces impliquent également la prise en compte d'un troisième paramètre afin de choisir judicieusement la dose d'exposition utilisée pour les réticuler. Il est en effet commun qu'un matériau fluorescent perde progressivement ses propriétés d'émission sous exposition UV. Ce phénomène connu sous le nom de photodégradation est provoqué par des réactions photochimiques parasites du composé émissif à partir de son état excité, diminuant ainsi l'efficacité du processus radiatif de fluorescence. Afin d'optimiser la dose d'exposition et l'épaisseur de matériau réticulé tout en limitant l'augmentation de la rugosité du film obtenu et la photodégradation du film, il est indispensable de suivre l'évolution des signaux de fluorescence des matériaux au cours du processus de photopolymérisation.

3.4.4. Photodégradation du matériau

Les mesures de fluorescence sont systématiquement effectuées avant exposition et après développement des films exposés.

Pour cela, deux techniques complémentaires sont utilisées : la spectroscopie de fluorescence stationnaire et la spectroscopie de fluorescence résolue en temps. Dans le premier cas, l'interprétation des résultats est délicate du fait de la variation de l'épaisseur du film lors du processus qu'il faudra prendre en compte pour normaliser les évolutions. Dans le deuxième cas, l'interprétation de l'évolution des déclin est délicate du fait de leur complexité. Cette technique expérimentale permet néanmoins de mettre en évidence plusieurs phénomènes antagonistes qui ont lieu lors de l'exposition du film et lors de son développement.

3.4.4.1. Analyses par spectroscopies d'absorption et de fluorescence UV-vis stationnaires

Dans un premier temps, l'évolution des propriétés d'émission du matériau en fonction de la dose d'exposition UV est suivie par spectrofluorimétrie. Cependant, les mesures de fluorescence en film mince sont moins aisées que celles en solution. En effet, alors que l'émission de fluorescence est considérée comme isotrope en solution diluée, cette hypothèse est inapplicable aux films minces en raison de l'inhomogénéité du matériau et des phénomènes de guide d'onde au niveau de l'interface film/substrat de verre. L'intensité des signaux d'émission mesurés devient alors fortement dépendante de l'angle d'incidence du faisceau et de l'angle de mesure de l'émission. C'est pourquoi les mesures d'émission en film font généralement appel à une sphère d'intégration permettant de réfléchir de manière isotrope la lumière émise par l'échantillon et aboutissant à un signal d'émission indépendant des directions du faisceau d'excitation et de la collection de l'émission¹⁹⁶. Cependant, le spectrofluorimètre utilisé pour réaliser les mesures

analysées ci-dessous n'est pas équipé d'un tel dispositif. C'est pourquoi un protocole spécifique a été mis au point de façon à limiter les erreurs de mesures dues aux effets précités.

Les films minces sont alors placés sur un support calibré de manière à maintenir l'angle du faisceau d'excitation constant pour toutes les mesures. Des cales fixées sur ce même support permettent de s'assurer que la mesure d'émission sera réalisée aux mêmes coordonnées (x,y) du film avant exposition et après développement. De cette façon, les pertes d'émission provoquées par des effets d'inhomogénéité locale du dépôt seront relativement constantes d'une mesure à l'autre. Un autre paramètre important doit être pris en compte. Il s'agit de l'absorbance du film. Comme précédemment démontré (voir section 3.4.2.1), l'absorbance du film après exposition et développement varie en fonction du temps d'exposition et de la puissance incidente, c'est-à-dire du taux de photoréticulation. Or, l'intensité de fluorescence émise par un film dépend de son absorbance :

$$\phi_f = \frac{\text{nombre de photons émis}}{\text{nombre de photons absorbés}} \quad (26)$$

avec ϕ_f rendement quantique de fluorescence du composé utilisé. Comme ce dernier est considéré comme constant (on suppose en première approximation que le rendement de fluorescence de l'émetteur découplé des unités photopolymérisables n'est pas affecté par la réticulation, approximation qui ne tient pas compte des effets de rigidification du matériau réticulé), une modification de l'absorbance du système entraîne *de facto* une modification de l'émission.

C'est pourquoi il faut corriger à chaque fois l'émission par la quantité de photons absorbés, c'est-à-dire de l'absorbance du film. Cette émission corrigée est définie de la façon suivante :

$$I_{corr}(\lambda) = \frac{I_{(\lambda)}^f}{1 - 10^{-A(\lambda)}} \quad (27)$$

où $I_{corr}(\lambda)$ correspond à la fluorescence corrigée exprimée en unité arbitraire, $I_{(\lambda)}^f$ est l'intensité de fluorescence mesurée à la longueur d'onde λ et $A(\lambda)$ correspond à l'absorbance du film à la longueur d'onde λ .

Afin de pouvoir comparer aisément ces valeurs d'un film à l'autre, elles seront normalisées par rapport à l'intensité d'émission initiale selon la formule ci-dessous.

$$f = \frac{I_{corr}^{dev}(\lambda)}{I_{corr}^{ini}(\lambda)} \quad (28)$$

où $I_{corr}^{ini}(\lambda)$ et $I_{corr}^{dev}(\lambda)$ correspondent aux intensités de fluorescence corrigées du film mince avant irradiation UV et après exposition et développement.

Le rapport f exprime donc la fluorescence du matériau photoréticulé après développement, normalisée par rapport à sa fluorescence initiale avant exposition UV, dans le cas où l'on considère les deux hypothèses initiales comme valable (voir page 139). En d'autres termes, si le matériau possède toujours le même rendement quantique de fluorescence après développement, f est égal à 1 même si l'épaisseur du film est modifiée. En revanche, si une

photodégradation complète s'est produite, f est égal à 0. La figure 3.18 représente l'évolution de l'intensité normalisée f en fonction de la dose d'exposition utilisée.

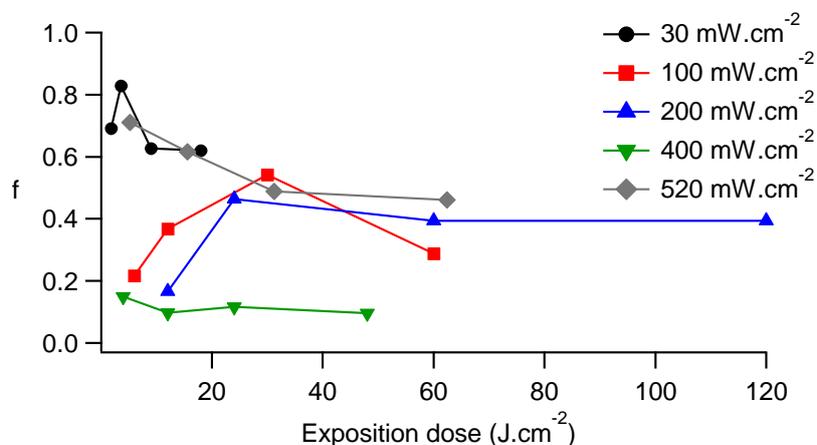


Figure 3.18 : Evolution du rapport f des films minces de composé **f-vin-Acr** après développement en fonction de la dose d'exposition et de la puissance incidente (5 % mol. TPO ; $d_{ini} = 90$ nm ; $\lambda_{exp} = 365$ nm ; $\lambda_{exc} = 450$ nm).

Bien que les mesures de fluorescence présentent une forte dispersion, on peut néanmoins remarquer que la variable f tend à diminuer lorsque la dose d'exposition augmente. On peut également constater que l'utilisation de fortes puissances incidentes entraîne une diminution plus prononcée de l'intensité normalisée f : si sa valeur reste toujours supérieure à 0,6 lorsque la puissance est de seulement 30 mW.cm⁻², elle est rarement supérieure à 0,5 lorsque la puissance incidente est au-delà de 200 mW.cm⁻².

Contrairement à ce qui a été supposé lors des hypothèses préliminaires, il semble qu'un phénomène de photodégradation ait lieu lors de l'exposition. Afin de mettre en évidence cette chute de l'émission indépendamment de la perte de matière due au développement, des mesures de rendement quantique de fluorescence en film mince ont été réalisées par Lionel Derue au sein du Laboratoire de Physique des Interfaces et Couches Minces (LPICM) de l'Ecole Polytechnique-CEA Saclay, à l'aide d'une sphère d'intégration (technique expérimentale décrite dans l'annexe S2.2). Les valeurs obtenues (Tableau 3.1) indiquent clairement une chute relative du rendement quantique de fluorescence lors du processus.

Tableau 3.1 : Evolution du rendement quantique de fluorescence d'un film mince de **f-vin-Acr** lors du processus de photopolymérisation et de développement (3% mol. TPO ; $d_{ini} = 50$ nm ; $\lambda_{exp} = 365$ nm ; $P_{exp} = 3,5$ mW.cm⁻² ; $E_{exp} = 6,3$ J.cm⁻² ; $\lambda_{exc} = 450$ nm).

Conditions	Φ_f
Avant exposition	0,38
Après exposition	0,38
Après développement	0,28

Bien que ce rendement quantique de fluorescence soit identique après exposition, il chute fortement après développement, passant de 0,38 à 0,28. La perte de l'émission se produit donc lors du développement et non lors de l'exposition aux UV comme cela est couramment observé.

Il est par conséquent essentiel de limiter la dose d'exposition et la puissance incidente afin de réduire les effets de photodégradation et conserver ainsi les propriétés d'émission souhaitées. En raison d'expériences réalisées une fois encore dans des conditions non exemptes de dioxygène, la détermination des doses optimales fera l'objet d'une série de tests réalisés en boîte à gants (voir section 3.4.6).

3.4.4.2. Analyses par fluorescence résolue en temps

Afin d'évaluer plus avant l'influence des conditions d'exposition sur les propriétés d'émission du matériau et de compléter les observations faites précédemment en fluorescence stationnaire, les déclin de fluorescence en film mince ont également été mesurés. Ces mesures ont été réalisées sur le film avant exposition, après exposition, puis après développement (Figure 3.19).

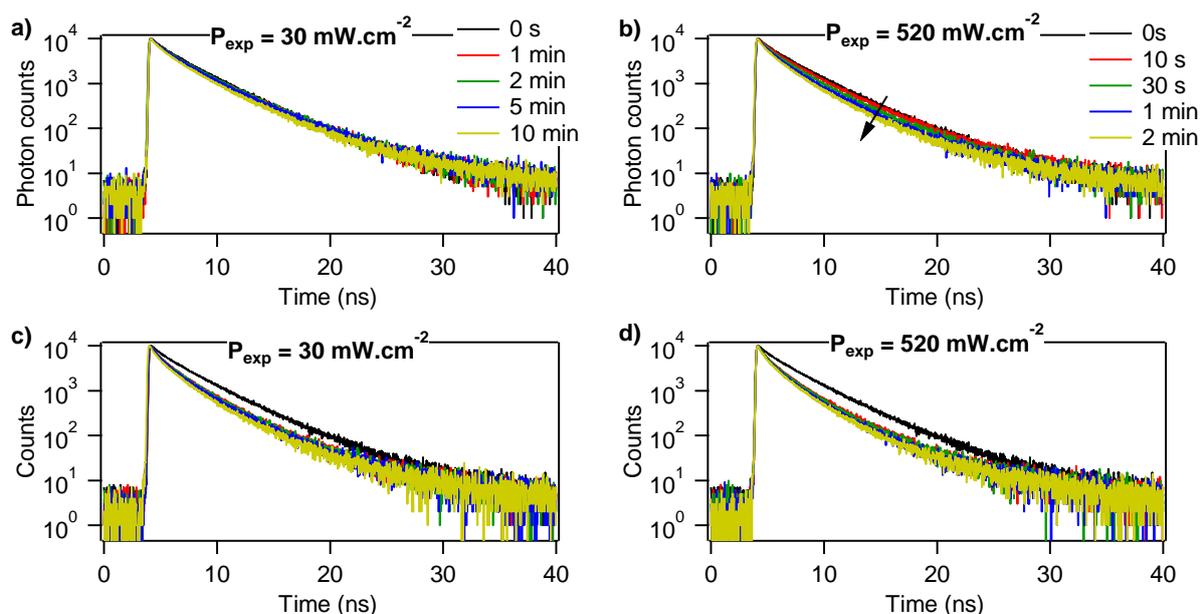


Figure 3.19: Evolution du déclin de fluorescence en fonction de la puissance et du temps d'exposition. Les durées d'exposition correspondantes sont indiquées dans la légende en bas à droite. **a)** Après exposition ($P_{exp} = 30 \text{ mW.cm}^{-2}$). **b)** Après exposition ($P_{exp} = 520 \text{ mW.cm}^{-2}$). **c)** Après développement ($P_{exp} = 30 \text{ mW.cm}^{-2}$). **d)** Après développement ($P_{exp} = 520 \text{ mW.cm}^{-2}$).

Après exposition à de faibles puissances, on observe une chute très minime du déclin de fluorescence. Cette évolution est plus marquée lorsque les puissances d'exposition utilisées sont plus élevées ou l'exposition est plus longue. Une fois les films exposés développés, les déclin mesurés apparaissent indépendants du temps d'exposition et relativement similaires quelles que soient la puissance ou la durée d'exposition.

Néanmoins, ces observations qualitatives ne permettent pas d'appréhender les processus mis en jeu au sein des films exposés. Afin d'étudier plus en détails ces déclin de fluorescences, une modélisation par une loi exponentielle et une minimisation à l'aide d'un algorithme des moindres carrés récursif est réalisé de façon indépendante pour chacun de ces déclin selon l'équation 29. Le nombre de composantes est fixé à trois car le déclin du composé **f-vin-Acr** pur en film mince a pu être modélisé par une loi triexponentielle avec une bonne corrélation (voir section 2.4.2.2). Les valeurs obtenues à la suite de ces traitements mathématiques sont présentées en annexes (section S3).

$$I_f(t) = A_1 \cdot e^{\frac{-t}{\tau_1}} + A_2 \cdot e^{\frac{-t}{\tau_2}} + A_3 \cdot e^{\frac{-t}{\tau_3}} \quad (29)$$

Bien que les coefficients de corrélation χ^2 de ces modélisations soient très corrects pour les films avant développement ($\chi^2 = 0,91$ à $1,17$), ils ont tendance à s'éloigner du cas idéal pour les déclin mesurés après développement ($\chi^2 > 1,3$ dans plus de la moitié des cas). Il se pourrait que cet écart grandissant entre l'expérience et le modèle théorique soit un indice de l'apparition d'une quatrième composante non prise en compte par le modèle mathématique.

Afin de gagner en lisibilité, ces nombreuses données sont représentées sur la figure 3.20 sous la forme de graphiques. Ceux-ci représentent la fraction en intensité (f_i) de chaque composante en fonction de leurs temps de vie (τ_i). Il y a donc trois points par déclin : un premier pour la composante courte (0,7-0,8 ns), un deuxième pour la composante intermédiaire (autour de 2,9 ns) et un troisième pour la composante longue (entre 5 et 8 ns). Chaque graphe correspond à une puissance lumineuse utilisée lors de l'exposition.

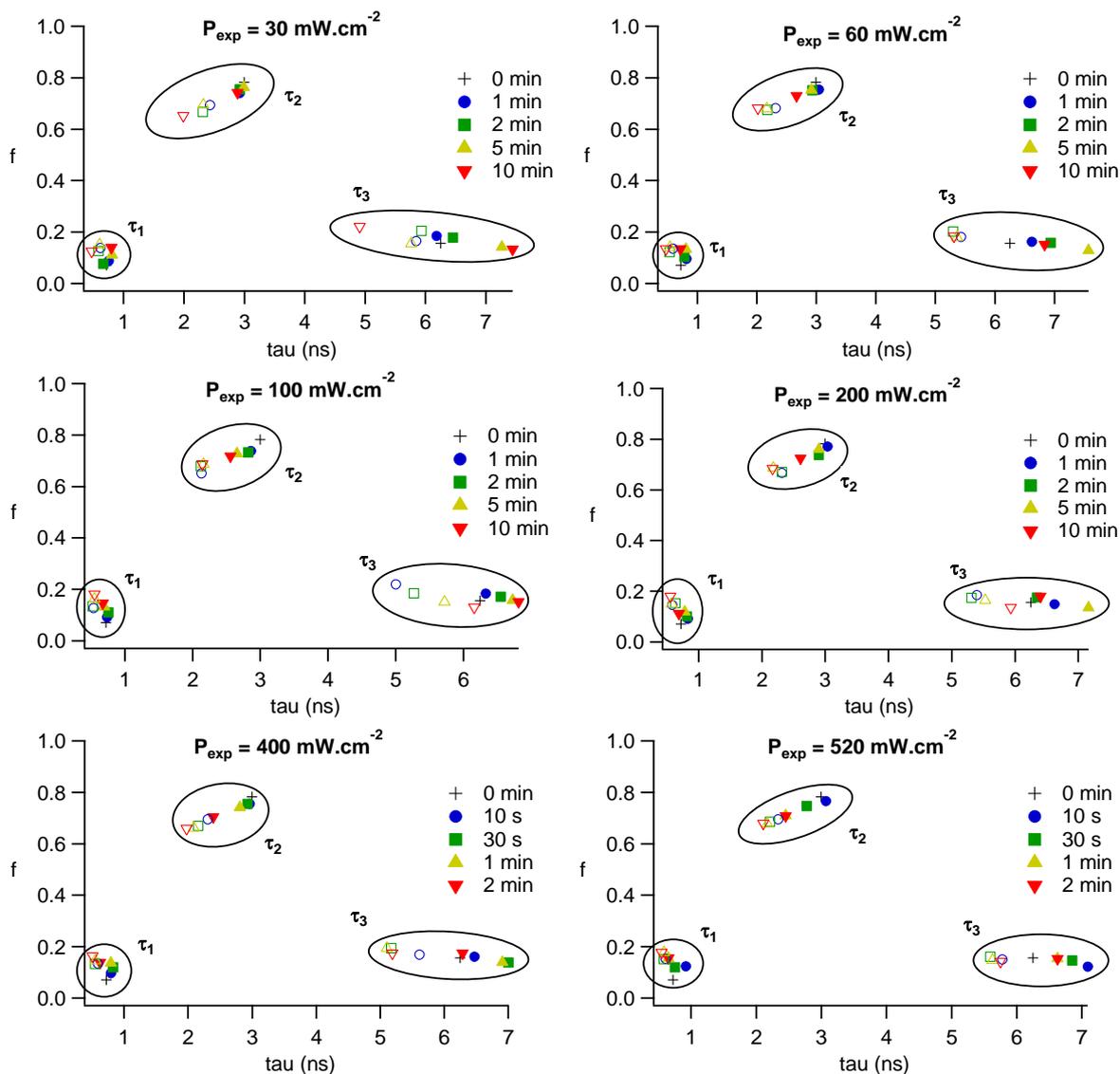


Figure 3.20 : Graphiques représentant les fractions en intensité (f_i) de chaque composantes en fonction de leurs temps de vie (τ_i) avant développement (marqueurs pleins) et après développement (marqueurs creux). Les composantes du film avant exposition sont représentées par des croix.

Lorsque l'on observe les composantes des déclins de fluorescence avant développement, on note généralement une augmentation du temps de vie de la composante longue par rapport au film initial (avant exposition), compatible avec la rigidification du matériau lors de la polymérisation. En effet, la rigidité du film augmente lors de la polymérisation, ce qui entraîne une diminution de la probabilité de désexcitation par voie non radiative, et donc une augmentation du temps de vie de l'état excité.

L'évolution de la composante longue en fonction du temps d'exposition semble peu dépendante de la puissance utilisée (une évolution similaire est observée sur tous les graphes). En revanche, alors que la composante intermédiaire est relativement stable par rapport au temps d'exposition pour les faibles puissances, on observe une diminution très nette de son temps de vie τ et de sa

fraction en intensité f pour les fortes puissances d'exposition. L'évolution de la composante courte apparaît comme minime, quel que soient la puissance et le temps d'exposition utilisés.

Lorsque l'on observe les composantes des déclin de fluorescence après développement, on constate que pour une puissance d'exposition donnée, les composantes calculées sont très proches les unes des autres quel que soit le temps d'exposition. Il semble donc que les propriétés de fluorescence des films minces obtenus après développement soient peu influencées par le temps d'exposition, contrairement à ce qui a pu être observé dans la section précédente (section 3.4.4.1) : il avait été constaté que la perte des propriétés de fluorescence était plus importante pour les puissances incidentes plus élevées.

En comparant ces mêmes données à celles du film initial, on observe une chute du temps de vie de la composante longue ainsi qu'une diminution du temps de vie et de la contribution de la composante intermédiaire. Ceci est en accord avec les mesures de rendement quantique de fluorescence Φ_f du film effectuées après exposition et après développement : alors que la valeur de Φ_f demeure inchangée après exposition, on observe une diminution relativement importante après développement.

Le processus de photodégradation du matériau lors de l'exposition et du développement semble ainsi plus complexe qu'initialement envisagé. Lors de l'exposition, alors que la rigidification du matériau augmente le temps de vie de la composante longue, il se produit une chute des composantes intermédiaires, particulièrement visible à haute puissance. Cette évolution antagoniste des contributions temporelles semble se compenser dans un premier temps, ce qui explique la stabilité (voire la très légère augmentation) du rendement quantique de fluorescence en film mince vis-à-vis de l'exposition. Ces déclin de fluorescence relativement différents les uns des autres en fonction de la puissance et du temps d'exposition utilisés aboutissent néanmoins à des valeurs très proches les unes des autres après développement. De plus, les coefficients de corrélation élevés pour les déclin correspondants indiquent l'apparition d'une quatrième composante lors de ce traitement. L'influence du développement sur les propriétés de fluorescence n'est donc pas triviale et se révèle complexe à interpréter.

3.4.5. Evaluation de l'influence de la concentration en photo-amorceur

Suite à ces études évaluant l'influence de la dose d'exposition sur la conversion du matériau, sur la rugosité du film final et sur les propriétés de luminescence du film, il semble pertinent d'étudier l'influence de la concentration initiale en photo-amorceur. Une plus grande proportion en photo-amorceur pourrait entraîner une meilleure conversion du matériau, tout comme une plus grande inhibition des propriétés de luminescence du matériau.

La conversion du matériau ainsi que l'évolution de ses propriétés de fluorescence ont été mesurées selon le même protocole que celui utilisé dans la section 3.4.4.1. Les films minces utilisés contiennent des proportions variables en photo-amorceur (de 2,5 à 10 % mol. par rapport au monomère). Les valeurs des rapports x et f obtenus sont présentés sur la figure 3.21 ci-dessous.

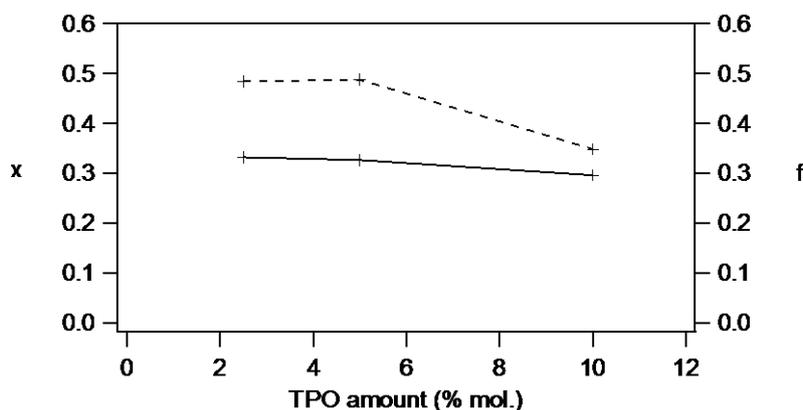


Figure 3.21 : Evolution des rapports x (traits plein) et f (traits pointillés) d'un film mince de **f-vin-Acr** en fonction de la concentration en photoamorceur (TPO) ($d_{ini} = 55$ nm ; $\lambda_{exp} = 365$ nm ; $P_{exp} = 60$ mW.cm⁻² ; $E_{exp} = 15$ J.cm⁻² ; $\lambda_{exc} = 450$ nm).

On peut observer qu'une proportion deux fois plus faible en photo-amorceur (2,5 % mol.) par rapport aux travaux précédents n'entraîne pas de modifications significatives de l'épaisseur et de la fluorescence de la couche restante après développement pour cette dose d'exposition (15 J.cm⁻²) : les paramètres x et f sont équivalents à 2,5 % et 5 % mol. *A contrario*, on peut noter qu'avec une concentration deux fois plus importante en photo-amorceur (10 % mol.) le film final possède un paramètre f plus faible (0,35 contre 0,49 précédemment).

3.4.6. Photopolymérisation sous atmosphère inerte en boîte à gants

Bien que les tests présentés dans la section 3.2.4 aient permis d'étudier qualitativement le phénomène de photopolymérisation en couche mince, de mieux appréhender les différents effets mis en œuvre et d'évaluer la dose d'exposition et la puissance incidente maximales, ils ne permettent pas de fixer de manière « absolue » les valeurs optimales en termes de durée et de puissance du fait de l'action non négligeable du dioxygène résiduel. Cette action importe d'autant plus pour des doses d'exposition et des puissances incidentes faibles, où le phénomène de diffusion de l'oxygène au sein du film est prépondérant du fait d'une vitesse d'amorçage plus faible.

Toutes ces études ont alors été réalisées en collaboration avec le Laboratoire de Physique des Interfaces et Couches Minces (LPICM) de l'Ecole Polytechnique-CEA Saclay. Les dépôts à la tournette, les expositions et les développements sont réalisés en boîte à gant sous atmosphère inerte afin de s'affranchir de l'action du dioxygène. Les doses d'exposition et les puissances incidentes choisies pour ces tests sont sélectionnées suite aux résultats obtenus précédemment : les doses utilisées sont inférieures à 20 J.cm⁻², et les puissances incidentes utilisées sont de 3.5 mW.cm⁻² et 210 mW.cm⁻². L'épaisseur initiale des films est également plus faible (60 nm dans le cas présent contre 100 nm précédemment) afin de s'approcher des dimensions utilisées au sein de dispositifs OLEDs).

L'évolution des rapports x (absorbance normalisée) et f (fluorescence normalisée) définis précédemment est représentée sur la figure 3.22.

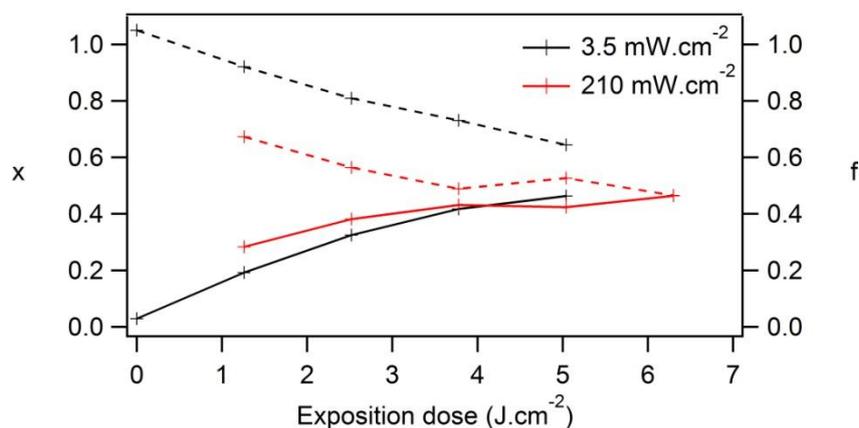


Figure 3.22 : Evolution des rapports x (traits plein) et f (traits pointillés) en fonction de la dose d'exposition et de la puissance incidente (films de **f-vin-Acr** sous boîte à gants ; 5 % mol. TPO ; $d_{ini} = 55$ nm ; $\lambda_{exp} = 365$ nm ; $\lambda_{exc} = 450$ nm).

On peut effectivement constater que la photopolymérisation est plus efficace sous atmosphère inerte, en termes à la fois d'épaisseur résiduelle et de fluorescence normalisée pour le film insolé après développement. Avec une puissance de $3,5$ mW.cm⁻² et une dose d'exposition de seulement 5 J.cm⁻², on atteint des valeurs $x = 0,46$ et $f = 0,64$ alors que des valeurs similaires étaient précédemment obtenues sous flux laminaire de diazote avec une puissance (35 mW.cm⁻²) et une dose (18 J.cm⁻²) bien plus élevées. De même, dans le cas où la puissance incidente utilisée est relativement élevée (210 mW.cm⁻²), les valeurs de x et f obtenues à 6 J.cm⁻² ($0,46$ et $0,64$ respectivement) sont toutes deux supérieures à celles obtenues précédemment ($0,41$ et $0,17$) avec une puissance comparable (200 mW.cm⁻²) et une dose de 12 J.cm⁻². Ces mesures confirment la plus grande efficacité de la photopolymérisation en boîte à gants sans pour autant entraîner une photodégradation plus importante.

Afin de confirmer cette observation, les rendements quantique de fluorescence des films de **f-vin-Acr** avant exposition ($3,5$ mW.cm⁻² ; $6,3$ J.cm⁻²) et après développement ont été mesurés à l'aide d'une sphère d'intégration¹⁹⁶. Le rendement quantique de fluorescence du film mince après développement est effectivement plus faible que celui du film initial ($0,28$ contre $0,38$), mais cette diminution est légèrement moins importante que prévu : elle s'élève à seulement 25% alors que les mesures obtenues en l'absence de sphère d'intégration indiquaient une perte de 36% . L'écart observé peut être dû à une surestimation des pertes puisque les effets de guides d'onde ne sont à aucun moment pris en compte.

La rugosité des films développés est également très faible : les films obtenus après exposition UV sous boîte à gants ($3,5$ mW.cm⁻² ; $6,3$ J.cm⁻²) et développement présentent une rugosité moyenne mesurée par AFM de l'ordre de $0,7$ nm seulement (Figure 3.23).

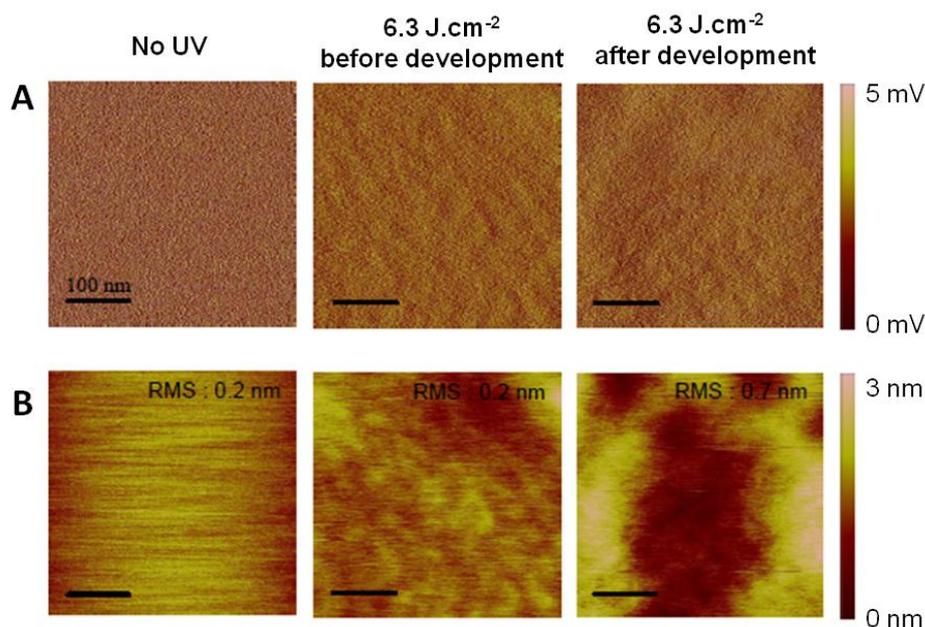


Figure 3.23 : Images AFM de films minces de **f-vin-Acr** ($d_{ini} = 50$ nm) en présence de 5% mol. de TPO avant exposition UV, après exposition ($\lambda_{exp} = 365$ nm ; $P_{exp} = 3,5$ mW.cm⁻² ; $E_{exp} = 6,3$ J.cm⁻²) et après développement. **A)** Amplitude, et **B)** Topographie.

Sur les images AFM présentées ci-dessus, on peut remarquer que la topographie du film initial présente uniquement des lignes correspondant à des artefacts de mesures AFM, d'où une valeur de rugosité moyenne initiale mesurée de seulement 0,2 nm. En revanche, la surface du film après exposition à un rayonnement UV présente des structures sous forme de vaguelettes d'une hauteur de quelques nanomètres. Ces motifs disparaissent après développement du film bien qu'une structuration à une échelle supérieure semble apparaître, d'où une rugosité moyenne mesurée légèrement supérieure (0,7 nm). On peut remarquer que ces valeurs sont très inférieures à celles obtenues lors des tests précédents.

Ces derniers résultats permettent de conclure qu'une exposition UV sous boîte à gants avec une puissance incidente de seulement 3,5 mW.cm⁻² et une dose de 6,3 J.cm⁻² permet de conserver 50 % du matériau initial et de générer une couche insoluble conservant environ 75 % de ses propriétés de fluorescence. Ces valeurs sont supérieures à ce qui a pu être observé avec des complexes phosphorescents photopolymérisables, présentant une dégradation de 40 % de leurs propriétés d'émission lors de l'exposition aux UV¹³³. La comparaison des performances observées pour ces deux types de matériaux est toutefois difficile car les composés étudiés ici sont utilisés purs alors que ces complexes d'iridium photopolymérisables sont utilisés en tant que dopants au sein d'une matrice photopolymérisable.

Des résultats relativement similaires peuvent toutefois être obtenus avec une puissance incidente de 210 mW.cm⁻² et une dose égale (l'épaisseur finale du film développé est identique, mais l'intensité de fluorescence est réduite de 15 %, aboutissant à 55 % de l'émission initiale). Ceci est à prendre en considération pour d'éventuelles applications : si une dose de 6,3 J.cm⁻² est obtenue en seulement 30 secondes en utilisant une puissance de 210 mW.cm⁻², il est nécessaire d'exposer le film mince pendant 30 minutes avec une puissance de 3,5 mW.cm⁻² afin d'irradier le

film avec la même dose d'énergie. Ainsi, si la rapidité est privilégiée au détriment de l'intensité de fluorescence, il est préférable d'opter pour des expositions de forte puissance et de faible durée, tout en veillant à ne provoquer aucun défaut structurel conséquent.

Nous avons souhaité étendre au composé émissif vert (**f-CHO-Acr**) les tests de photopolymérisation menés sur le composé émissif rouge (**f-vin-Acr**) en film mince sous flux laminaire d'argon et en boîte à gant sous diazote. En effet, bien que **f-CHO-Acr** soit très similaire à **f-vin-Acr** d'un point de vue structural, il ne possède pas les mêmes propriétés d'absorption et d'émission. Vu les photoréactions à l'état excité, il n'est pas à exclure que les performances de photopolymérisation diffèrent de manière notable. Les tests de photopolymérisation du composé **f-CHO-Acr** sont ainsi présentés dans la section suivante.

3.4.7. Etude de la photopolymérisation du composé émissif vert (**f-CHO-Acr**)

Suite à l'étude approfondie de la photopolymérisation du composé émissif rouge (**f-vin-Acr**) en film mince, des expériences de photopolymérisation ont également eu lieu sur le composé émissif vert (**f-CHO-Acr**).

Dans un premier temps, des tests de photopolymérisation sous flux laminaire de diazote sont réalisés selon le même protocole que celui présenté dans la section 3.4.4. L'effet des conditions d'exposition est examiné pour différentes puissances incidentes (puissance faible : 30 mW.cm^{-2} et puissance élevée : 450 mW.cm^{-2}) et différents temps d'exposition (de 10 s à 2 min). Les résultats obtenus pour l'absorbance résiduelle x et la fluorescence normalisée f sont présentés sur la figure 3.24 ci-dessous.

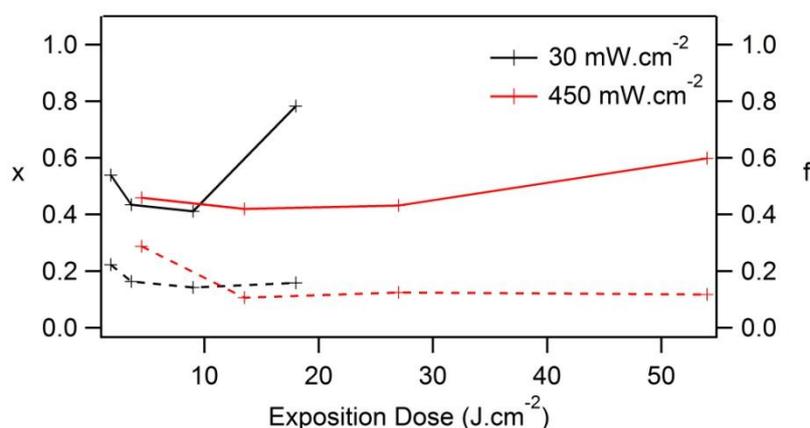


Figure 3.24 : Evolution des rapports x (traits pleins) et f (traits pointillés) en fonction de la dose d'exposition et de la puissance incidente (films de **f-CHO-Acr** sous flux laminaire d'azote ; 5 % mol. TPO ; $d_{ini} = 90 \text{ nm}$; $\lambda_{exp} = 365 \text{ nm}$; $\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$).

On peut remarquer que l'évolution de ces deux rapports pour le composé **f-CHO-Acr** est beaucoup moins flagrante que dans le cas du composé **f-vin-Acr** (Figure 3.14). En effet, les

rapports d'absorbance et de fluorescence normalisée semblent atteindre un palier rapidement. De plus, les valeurs de ces paliers apparaissent identiques pour les deux puissances incidentes : x approche 0,4-0,5 dans tous les cas (hormis un point aberrant pour 30 mW.cm^{-2}) et f demeure toujours inférieur à 0,3. Si les valeurs de x pour les composés **f-CHO-Acr** et **f-vin-Acr** semblent du même ordre de grandeur, ce n'est pas le cas pour les valeurs de f qui sont très inférieures à celles observées pour **f-vin-Acr**. Ceci tend à indiquer que le composé **f-CHO-Acr** est beaucoup plus sensible au phénomène de photodégradation. De plus, le fait de n'observer qu'une très faible évolution de ces deux paramètres fait penser à une dose d'exposition beaucoup trop élevée : le phénomène de polymérisation est déjà terminé lors de la première mesure.

C'est pourquoi une seconde étude a été réalisée en utilisant une puissance incidente ($3,5 \text{ mW.cm}^{-2}$) et des doses d'exposition (entre 0,2 et 2 J.cm^{-2}) beaucoup plus faibles que précédemment. Les variations des rapports x et f sont représentées sur la figure 3.25 ci-dessous.

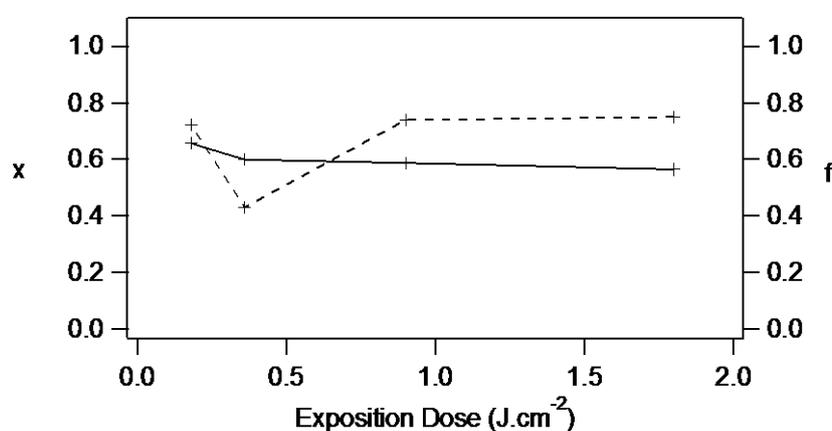


Figure 3.25 : Evolution des rapports x (trait plein) et f (trait pointillés) en fonction de la dose d'exposition (films de **f-CHO-Acr** sous flux laminaire d'azote ; 5 % mol. TPO ; $d_{ini} = 90 \text{ nm}$; $\lambda_{exp} = 365 \text{ nm}$; $P_{exp} = 3,5 \text{ mW.cm}^{-2}$; $\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$).

On peut de nouveau remarquer l'absence d'évolution notable des paramètres x et f en fonction de la dose d'exposition. Ceci tend à démontrer que le phénomène de photopolymérisation du composé **f-CHO-Acr** est bien plus rapide que celui précédemment observé pour le composé **f-vin-Acr**. Bien que x soit du même ordre de grandeur que ce qui a été observé lors du test précédent, f atteint une valeur palier d'environ 0,75 contre 0,1 précédemment. L'exposition à très faible puissance et sur de très faibles durées permet donc de diminuer fortement l'effet de photodégradation du matériau.

Afin de confirmer ces observations, un nouvel essai de photopolymérisation en boîte à gants a également été réalisé. Celui-ci démontre qu'une très légère exposition ($3,5 \text{ mW.cm}^{-2}$; $1,2 \text{ J.cm}^{-2}$) permet de conserver 70 % du matériau initial tout en conservant 80% des propriétés d'émission au niveau de la couche insoluble (le rendement quantique de fluorescence à l'état solide passe de 0,39 avant exposition à 0,31 après développement).

Des cartographies AFM des surfaces des films de **f-CHO-Acr** avant exposition et après développement ont également été réalisées (Figure 3.26). On observe une évolution de la topographie similaire à celle observée pour le composé **f-vin-Acr**. Le film initial ne présente que des artefacts de mesure ; les films après exposition et après développement continuent de présenter une très faible rugosité de surface (de l'ordre de 0,3 nm).

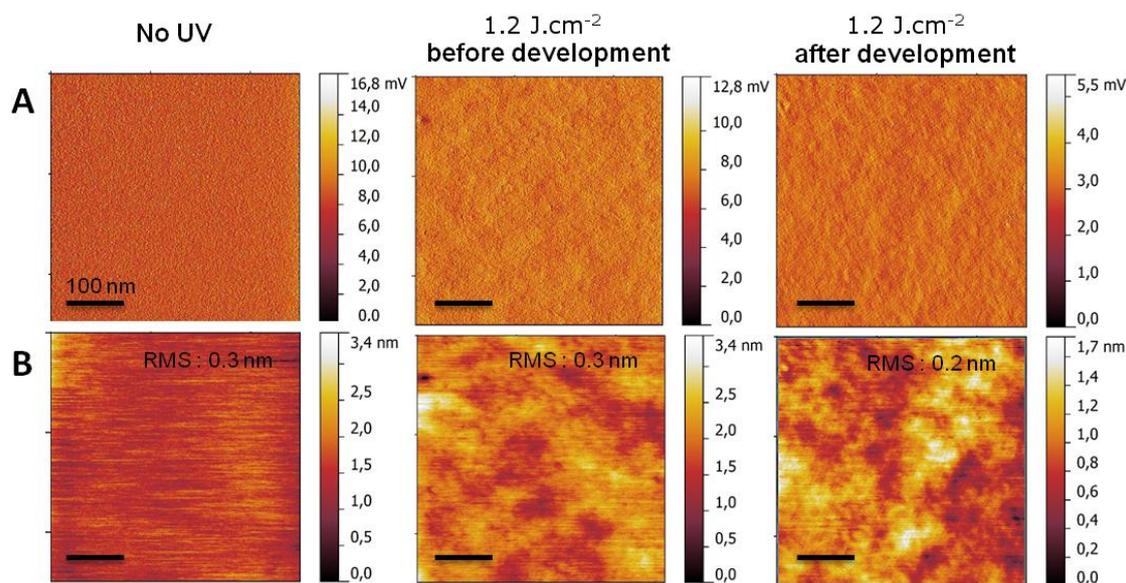


Figure 3.26 : Images AFM de films minces de **f-CHO-Acr** ($d_{ini} = 50$ nm) en présence de 4% mol. de TPO avant exposition à un rayonnement UV, après exposition ($\lambda_{exp} = 365$ nm ; $P_{exp} = 3,5$ mW.cm⁻² ; $E_{exp} = 1,2$ J.cm⁻²) et après développement. A) Amplitude, et B) Topographie

Le composé émissif vert semble donc beaucoup plus facile à polymériser, bien qu'il soit plus sensible au phénomène de photodégradation. Cette réactivité accrue est à l'heure actuelle encore inexplicée. Il est toutefois possible de soupçonner l'influence des états excités du monomère. Le composé **f-CHO-Acr** présente un premier état singulet excité bien plus haut en énergie que **f-vin-Acr**. Si l'on tient compte du déplacement de Stokes traduisant la réorganisation électronique de l'état radiatif après absorption de Franck-Condon, on aboutit à une énergie de l'état S_1 , égale à 2,9 eV pour **f-CHO-Acr** contre 2,3 eV **f-vin-Acr**. Ces valeurs ont été calculées à partir des longueurs d'ondes d'absorption et d'émission maximales de ces composés en solution dans le toluène. Le transfert d'énergie vers **f-vin-Acr** à partir du photoamorceur (état excité situé à 3,1 eV)¹⁸² est donc énergétiquement très favorisé. Ce transfert d'excitation est énergétiquement plus difficile pour **f-CHO-Acr**, la génération de radicaux est alors moins inhibée et la photopolymérisation est plus rapide.

L'importante réactivité du composé **f-CHO-Acr** permet également de réaliser la photopolymérisation sous air, à condition d'augmenter drastiquement les doses d'exposition (de l'ordre de 6 J.cm⁻²). Cette propriété est particulièrement intéressante dans le cadre de procédés de photolithographie (voir chapitre 4).

Afin de compléter ces études de photopolymérisation en film, il semble pertinent de réaliser un test de polymérisation en utilisant un second système photosensible générateur de radicaux. Ce système de type II (voir section 3.2.1.2) est amorcé par l'absorption d'un photon à plus faible énergie que celle de la bande d'absorption du composé **f-vin-Acr**.

3.4.8. Utilisation du système d'amorçage de type II (photopolymérisation à haute longueur d'onde)

Nous avons retenu comme système de photoamorçage à deux composants, présenté au début de ce chapitre (section 3.2.1.2), un photosensibilisateur absorbant au-delà de 488 nm et un sel de diphényliodonium ¹⁸⁶.

Le fonctionnement de ce couple a été testé dans un premier temps sur un système modèle, constitué du monomère acrylate commercial trifonctionnel, le tris(2-acryloyloxyéthyl)isocyanurate (Figure 3.27), comportant un cœur isocyanurate et connu dans la littérature pour sa réactivité élevée ¹⁷¹.

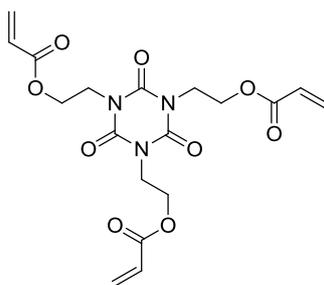


Figure 3.27: Structure du tris(2-acryloyloxyéthyl)isocyanurate, monomère trifonctionnel utilisé dans l'étude préliminaire du système de photoamorçage de type II.

Une solution dans le chloroforme contenant 1 % en masse du monomère, 5 % en mole d'hexafluorophosphate de diphényliodonium et 1 % en mole du colorant est déposée sur une lame de verre de façon à former un film mince. Après séchage, celui-ci est exposé à un rayonnement laser argon (488 nm ; 60 mW.cm⁻²) sous flux laminaire de diazote pendant 10 minutes. On peut observer dans la zone exposée une disparition de la coloration (le monomère étant incolore, la coloration rougeâtre du film initial provient du colorant **PS-Ind** introduit en quantité catalytique). Cette photodégradation est une preuve indirecte de l'oxydation du colorant par le sel de diphényliodonium et par conséquent de la génération des radicaux et radicaux cations.

La réalité de la photoréticulation est constatée en lavant le film par du chloroforme. Alors que les zones non exposées (donc toujours colorées) sont rapidement solubilisées, la zone décolorée est insoluble et reste sur la lame de verre. La photopolymérisation a donc bien eu lieu comme attendu.

On peut observer une forte similarité structurale entre le composé **f-vin-Acr** et le photosensibilisateur utilisé (Figure 3.28). Dans les deux cas, on est en présence d'une amine tertiaire impliquée dans un système π -conjugué à transfert de charge, le groupe électro-attracteur étant un dicyanovinylidène dans le cas du **f-vin-Acr** et une indanedione dans le cas du photo-amorceur.

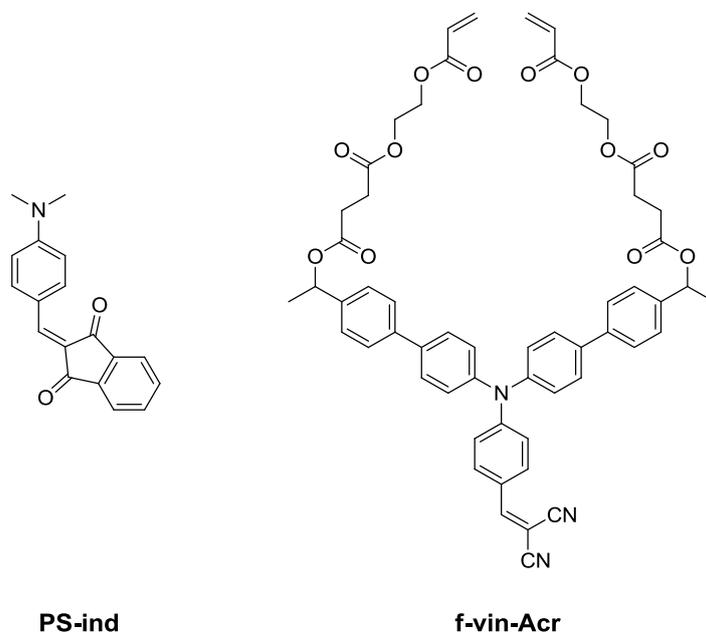


Figure 3.28 : Structure du photosensibilisateur utilisé dans la littérature (**PS-ind**) et du composé de troisième génération (**f-vin-Acr**) jouant à la fois le rôle de monomère et de photosensibilisateur lors de la seconde partie de cette étude préliminaire.

On peut également constater que le composé **f-vin-Acr** absorbe la lumière autour de 488 nm (longueur d'onde du laser argon utilisé pour amorcer la réaction de photopolymérisation) (Figure 3.29) et que son orbitale LUMO est à un niveau énergétique proche de celui du **PS-ind** (-3,5 eV contre -3,2 eV), ce qui permet d'envisager son oxydation à l'état excité par le sel de diphényliodonium. Il est par conséquent inutile d'ajouter une quantité catalytique du colorant **PS-ind** au sein du film à polymériser : le **f-vin-Acr** étant majoritaire et le seul à absorber le rayonnement utilisé, il est excité préférentiellement et peut subir tout comme le colorant **PS-ind** une réaction d'oxydation à l'état excité avec le sel de diphényliodonium. L'idée ici est d'oxyder une quantité catalytique du monomère afin d'amorcer la réaction de polymérisation, le monomère jouant également le rôle de photosensibilisateur.

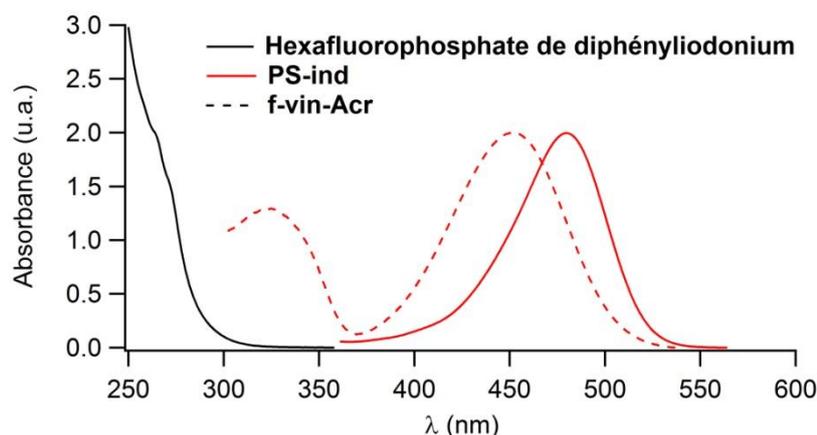


Figure 3.29 : Spectres d'absorption du sel de diphenyliodonium (en noir), du photosensibilisateur **PS-ind** (en rouge) et du monomère **f-vin-Acr** (en pointillés) mesurés en solution dans le toluène.

Une série de films minces comportant le composé **f-vin-Acr** et 5 % en mole de sel de diphenyliodonium est fabriquée et exposé au faisceau d'un laser argon ($\lambda_{exp} = 488 \text{ nm}$; $P_{exp} = 60 \text{ mW.cm}^{-2}$) sous flux laminaire de diazote avant d'être développée. Les rapports x et f sont alors calculés de la même façon que précédemment à partir des mesures d'absorbance et de fluorescence des films avant et après exposition, et après développement (Figure 3.30).

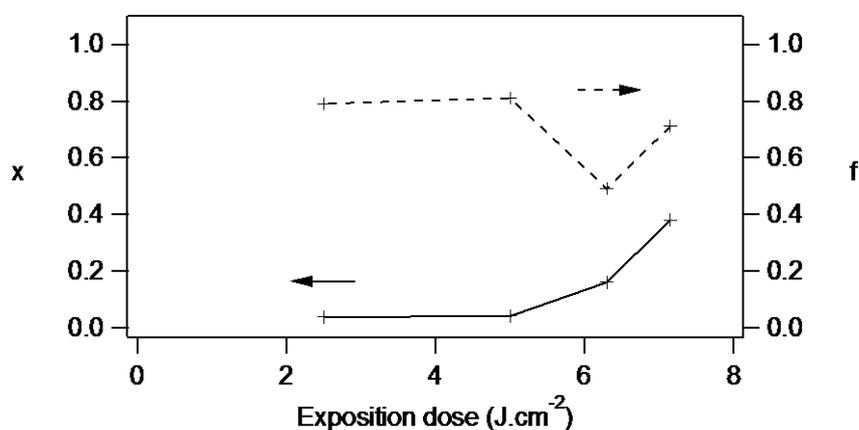


Figure 3.30 : Evolution des rapports x (trait plein) et f (trait pointillés) en fonction de la dose d'exposition lors de la photopolymérisation du film mince en présence du système d'amorçage de type II (film de **f-vin-Acr** sous flux laminaire d'azote ; 5 % mol. OPPI ; $d_{ini} = 90 \text{ nm}$; $\lambda_{exp} = 488 \text{ nm}$; $P_{exp} = 60 \text{ mW.cm}^{-2}$; $\lambda_{exc} = 450 \text{ nm}$).

On peut remarquer qu'il est effectivement possible d'obtenir un film fluorescent insoluble *via* l'utilisation de ce système de photoamorçage. En effet, le rapport x atteint 0,38 lorsque la dose d'exposition est de 7,15 J.cm^{-2} . Néanmoins, aucun film insoluble n'est observé pour les doses

inférieures à 6 J.cm^{-2} . Ceci permet de constater que ce système d'amorçage est plus lent que celui précédemment étudié.

Au niveau de la fluorescence, on peut constater que la photodégradation du matériau est toujours existante, mais demeure significativement inférieure à celle obtenue sous excitation UV en présence de TPO. Ceci est d'autant plus intéressant qu'une fraction du monomère est photo-oxydée pendant l'amorçage de la réaction. En comparant les valeurs obtenues pour une dose de $7,15 \text{ J.cm}^{-2}$ avec celles obtenues dans la section 3.4.6, on peut constater que les performances obtenues sont comparables à celles observées sous boîte à gants. En effet, dans le cas présent on atteint une valeur de 0,38 pour x et 0,71 pour f dans les conditions considérées. Lors de précédents tests faisant appel au système de photo-amorçage de type I étudié, on obtenait une valeur de 0,46 pour x et 0,64 pour f lorsque l'exposition était réalisée à $3,5 \text{ mW.cm}^{-2}$ avec une dose d'exposition de 5 J.cm^{-2} . Ces tests préliminaires ayant été réalisés sous flux laminaire de diazote (et donc dans des conditions qui ne peuvent être considérées comme totalement inertes), il est probable qu'une utilisation de ce système de photoamorçage sous boîte à gants permette d'obtenir des performances supérieures à celles qui ont été observées jusqu'ici.

L'utilisation de ce système de photoamorçage nécessite néanmoins l'utilisation d'une source lumineuse à forte intensité dans la gamme de longueurs d'onde désirée (430-500 nm) et utilisable sous boîte à gants. Ce type d'appareillage n'était pas disponible au laboratoire lors de ces travaux de thèse. Il faut également noter que cette approche ne peut être utilisée pour polymériser les composés **f-CHO-Acr** et **f-ester-Acr**, ces derniers n'absorbant pas dans cette gamme de longueurs d'onde.

3.5. Conclusion

Ce chapitre fut l'occasion de présenter trois systèmes de photo-amorçage. Le premier est un système d'amorçage de type I faisant intervenir un dérivé d'oxyde de diphénylphosphine (TPO) générant des radicaux lorsque ce composé est soumis à un rayonnement UV ($\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$). Le deuxième est un système de type II faisant intervenir un photo-sensibilisateur absorbant à hautes longueurs d'onde et un sel de diphényliodonium permettant de générer des radicaux et des cations radicaux suite à l'oxydation du photo-sensibilisateur à l'état excité. Le troisième système permet la génération de cations et de protons en exposant un sel de diphényliodonium (OPPI) à un rayonnement UV ($\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$).

Alors que ce troisième système sera utilisé en présence d'un monomère commercial dans des conditions proches de celles de la littérature, les deux premiers systèmes ont fait l'objet d'une étude de photoréactivité des composés (**f-vin-Acr** et **f-CHO-Acr**) en film mince.

Il a ainsi été mis en évidence que le premier système de photo-amorçage utilisé dans des conditions optimisées ($\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$; $3,5 \text{ mW.cm}^{-2}$; $6,3 \text{ J.cm}^{-2}$) permet de rendre insoluble 46 % du monomère **f-vin-Acr** constituant le film mince et de conserver 64 % des propriétés d'émission de ce dernier. De manière surprenante, il a été constaté que les performances de la photopolymérisation sont plus élevées pour le composé **f-CHO-Acr**. Pour une dose d'exposition UV six fois plus faible par rapport à celle employée pour **f-vin-Acr**, il est possible d'obtenir des épaisseurs insolubles résiduelles doubles de celles obtenues pour **f-vin-Acr**. Ce composé présente néanmoins une sensibilité accrue au phénomène de photodégradation.

Les deux hypothèses présentées au début de cette étude ont été réfutées par les données expérimentales. En effet, la relation de proportionnalité entre les absorbances des films minces obtenus après irradiation et développement et leurs épaisseurs a été infirmée. Ceci indique une modification de l'état de surface du film, une modification de la densité du matériau et/ou une perte des propriétés d'absorption de celui-ci. L'observation d'une perte des propriétés d'émission indépendante de la perte de matière ainsi que la modification des temps de vie des états excités infirme également la seconde hypothèse initiale. Bien que certaines hypothèses puissent être envisagées pour expliquer ces phénomènes de dégradation, des mesures complémentaires (comme un suivi de l'indice de réfraction du matériau en fonction de l'avancement de la polymérisation) sont nécessaires afin de mettre en évidence les mécanismes complexes ayant lieu lors de la photopolymérisation de ces matériaux émissifs.

Le second système de photo-amorçage radicalaire, bien que faisant appel à un rayonnement moins énergétique, aboutit à un résultat comparable à celui obtenu avec le système précédent en termes d'épaisseur finale des films minces et de propriétés de fluorescence. Ce système d'amorçage radicalaire ne sera toutefois pas utilisé dans les développements technologiques réalisés dans le chapitre suivant, sa longueur d'onde d'excitation étant en inadéquation avec le matériel à notre disposition.

Suite à ces études sur la photopolymérisation des composés de troisième génération, des conditions optimales ont été spécifiées afin d'obtenir des films minces émissifs insolubles vis-à-vis des solvants organiques les plus usuels. Ces conditions peuvent maintenant être appliquées à la conception d'OLEDs incluant ces nouveaux matériaux émissifs déposés par voie liquide.

La haute réactivité inattendue du composé **f-CHO-Acr** va également permettre d'envisager des applications en lithographie. Pour cela, des tests de photopolymérisation à travers différents masques et aligneurs optique seront réalisés afin de voir dans quelle mesure des motifs fluorescents de dimension micrométrique et sub-micrométrique peuvent être générés.

Chapitre 4 :
Photolithographie, impression jet
d'encre et incorporation des
émetteurs photopolymérisables
dans des dispositifs OLEDs

4.1. Introduction	171
4.2. Photolithographie de composés émissifs	172
4.2.1. Présentation et premiers essais.....	172
4.2.2. Fabrication d'un empilement de différents émetteurs photopolymérisés	173
4.2.3. Photolithographie haute résolution de composés fluorescents	176
4.2.4. Conclusion.....	179
4.3. Mise au point des conditions de dépôt par voie liquide	180
4.3.1. Dépôt du PEDOT-PSS par spin-coating	181
4.3.2. Dépôt du QUPD par impression jet-d'encre.....	181
4.3.3. Dépôt des nouveaux émetteurs par impression jet d'encre.....	185
4.4. Réalisation de dispositifs OLEDs et évaluation comparative des performances	189
4.4.1. Introduction : présentation de la stratégie utilisée	189
4.4.2. Première OLED « tout évaporée » (référence).....	191
4.4.3. OLED avec une couche injectrice de trous (HIL) déposée par voie liquide	194
4.4.4. OLED avec une couche injectrice de trous (HIL) et une couche transportrice de trous (HTL) déposées par voie liquide.....	197
4.4.5. OLED <i>top-emission</i> incorporant les composés de troisième génération.....	200
4.4.6. OLED <i>bottom-emission</i> incorporant les composés de troisième génération.....	203
4.4.7. OLED <i>bottom-emission</i> incorporant les composés de troisième génération déposés par spin-coating	205
4.4.8. Synthèse des résultats.....	207
4.5. Conclusion.....	209

4.1. Introduction

Au cours du chapitre précédent, nous sommes parvenus à générer des couches minces émissives insolubles, conservant des performances d'émission proches de celles des couches minces avant photopolymérisation. Il s'agit désormais d'exploiter ces nouveaux matériaux pour réaliser des motifs par photolithographie et des dispositifs OLEDs dont les trois premières couches organiques seront déposées par voie liquide.

Dans un premier temps, des motifs bicolores sont fabriqués grâce à l'insolubilisation sélective de couches minces à base de **f-CHO-Acr** et **f-vin-Acr**, irradiées au travers d'un masque métallique. Une telle fabrication implique des dépôts successifs par voie liquide et la polymérisation de la couche déposée sans dégradation des motifs réalisés à chaque étape. L'utilisation de masques possédant des motifs de quelques centaines de nanomètres et d'un aligneur optique de haute précision montre que des motifs de dimensions sub-micrométriques peuvent être inscrits au sein des matériaux émissifs.

Dans un deuxième temps, l'architecture envisagée pour les OLEDs hybrides (c.a.d. constituées de couches minces déposées par voie humide et de couches minces déposées par évaporation sous vide) réalisées au sein du CEA-LETI est présentée et discutée avant l'optimisation des conditions de dépôt des différentes couches minces organiques. Les performances des systèmes obtenus sont alors détaillées afin d'évaluer l'influence de la qualité des différents protocoles de dépôt, des traitements de surface et de la nature intrinsèque des matériaux.

4.2. Photolithographie de composés émissifs

4.2.1. Présentation et premiers essais

La photolithographie est une technique couramment utilisée en microélectronique. Elle permet de réaliser un motif bidimensionnel et de géométrie donnée sur un substrat à partir d'un masque sur lequel le motif visé a été gravé. Ce transfert de motif du masque vers le substrat s'effectue en exposant une résine photosensible, préalablement déposée sur le substrat, à un rayonnement lumineux au travers du masque retenu. Ce traitement modifie localement les propriétés physico-chimiques de la résine, permettant la formation du motif sur le substrat après développement (Figure 4.1).

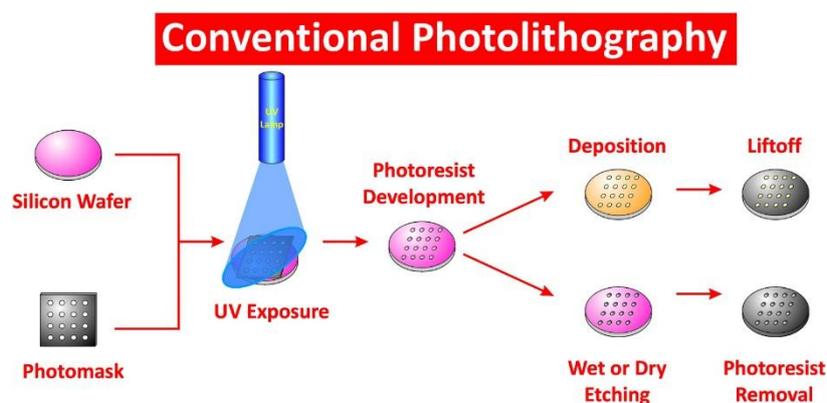


Figure 4.1 : Principe de la photolithographie conventionnelle ¹⁹⁷.

Le développement des motifs obtenus est réalisé en lavant le substrat par un solvant apte à solubiliser uniquement les zones désirées. Une résine de photolithographie peut être positive : les zones insolées sont rendues plus solubles et éliminées préférentiellement par le solvant de développement (résines DNQ-Novolac, THPMA ¹⁹⁸). Elle peut également être négative : les zones insolées sont réticulées et seules les zones non insolées, plus solubles, sont sélectivement éliminées par le solvant de développement (résine SU-8). Une fois la couche de résine développée, il est possible de réaliser des gravures localisées en attaquant uniquement les zones mises à nue (gravure directe, ou « etching » en anglais) avant l'élimination de la résine. Une autre approche consiste à déposer une couche mince d'un matériau d'intérêt après développement. L'élimination de la résine provoque ensuite le décollement du film supérieur, excepté dans les zones mises à nue (« lift-off » en anglais) ¹⁹⁷.

Comme démontré lors du chapitre précédent, les composés de troisième génération peuvent polymériser sous exposition à un rayonnement UV grâce à la présence d'une quantité catalytique de photoamorceurs, et devenir insolubles vis-à-vis des solvants organiques. Il est donc possible d'utiliser ces émetteurs en tant que résines négatives pour des travaux de photolithographie.

Deux tests de photolithographie sont réalisés afin de « mettre à l'épreuve » les conditions d'exposition mises au point et étudiées précédemment. Le premier essai est réalisé en boîte à gants en utilisant la raie d'émission centrée à 365 nm d'une lampe à vapeur de mercure standard

et un masque métallique dont les ouvertures sont de dimensions millimétriques. Le deuxième essai est effectué à l'air ambiant à l'aide d'un aligneur optique et à travers un photomasque quartz/chrome dont les ouvertures atteignent une dimension sub-micrométrique.

4.2.2. Fabrication d'un empilement de différents émetteurs photopolymérisés

Afin de tester la faisabilité des procédés de photolithographie sous atmosphère inerte avec les composés de troisième génération ainsi que la stabilité des couches polymérisées obtenues vis-à-vis des dépôts ultérieurs, un empilement bicolore déposé sur un substrat de verre est réalisé en utilisant les composés **f-vin-Acr** et **f-CHO-Acr**.

Nous décidons de déposer et de structurer d'abord le composé émissif rouge, puis le composé émissif vert. Nous avons choisi cet ordre de dépôt car le composé émissif rouge est moins sensible au phénomène de photodégradation tandis que le composé émissif vert nécessite une dose d'exposition beaucoup plus faible. La dégradation des propriétés de fluorescence est ainsi minimisée en opérant dans cet ordre.

Le dépôt en couche mince de ces matériaux est réalisé à la tournette (rotation à 1000 rpm pendant 1 minute après une accélération à 500 rpm.s⁻¹) à partir d'une solution dans le toluène contenant 5 mg.mL⁻¹ de composé émissif (**f-vin-Acr** ou **f-CHO-Acr**) et 4 % mol. de TPO par rapport au monomère. On obtient ainsi des films d'une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres (45 nm pour **f-vin-Acr** et 50 nm pour **f-CHO-Acr**).

L'insolation UV est réalisée sous boîte à gants pour les deux films à l'aide du même dispositif (Figure 4.2). Seule la dose d'exposition est modifiée : le film de **f-vin-Acr** est exposé à une dose plus importante (1,57 J.cm⁻² contre 0,03 J.cm⁻² pour le composé vert) car il est plus difficile à polymériser. Ces doses sont également plus faibles que celles mises au point lors du chapitre précédent afin d'éviter la polymérisation du composé sur la totalité du film. Les masques utilisés sont légèrement différents entre les deux composés afin d'obtenir un recouvrement partiel des zones polymérisées et prouver ainsi l'insolubilité des deux couches émissives photopolymérisées, l'une par rapport à l'autre.

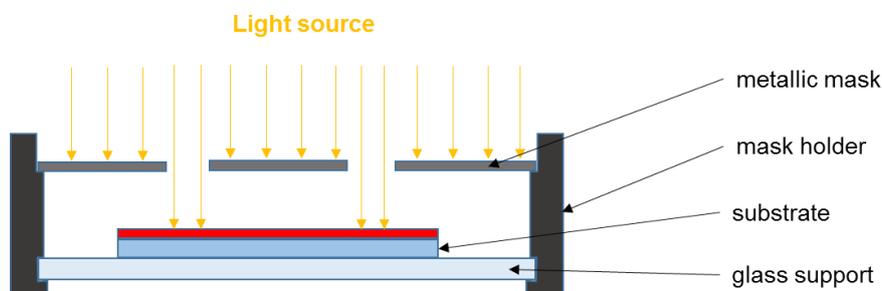


Figure 4.2 : Schéma du montage permettant de réaliser la photolithographie des films minces émissifs.

Après exposition au rayonnement UV, le film rouge est développé à l'aide de toluène. Un film mince de l'émetteur vert est ensuite déposé puis exposé à travers un masque métallique. Après une nouvelle étape de développement du deuxième film structuré, un motif fluorescent bicolore insoluble est visible sur le substrat (Figure 4.3).

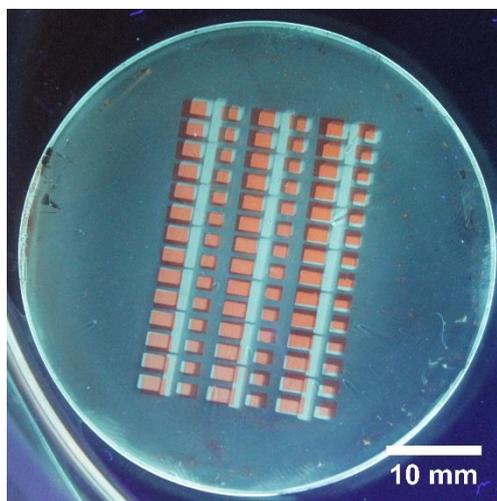


Figure 4.3 : Image par fluorescence du substrat obtenu après dépôt et photopolymérisation des deux films émissifs sous boîte à gants (observée sous lampe UV avec $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$).

Ces motifs sont également observés à l'aide d'un microscope optique à fluorescence et les spectres d'émission de chacune des zones distinctes (**f-CHO-Acr** seul, **f-vin-Acr** seul, et superposition des deux) sont mesurés à l'aide d'un spectrophotomètre (Figure 4.4).

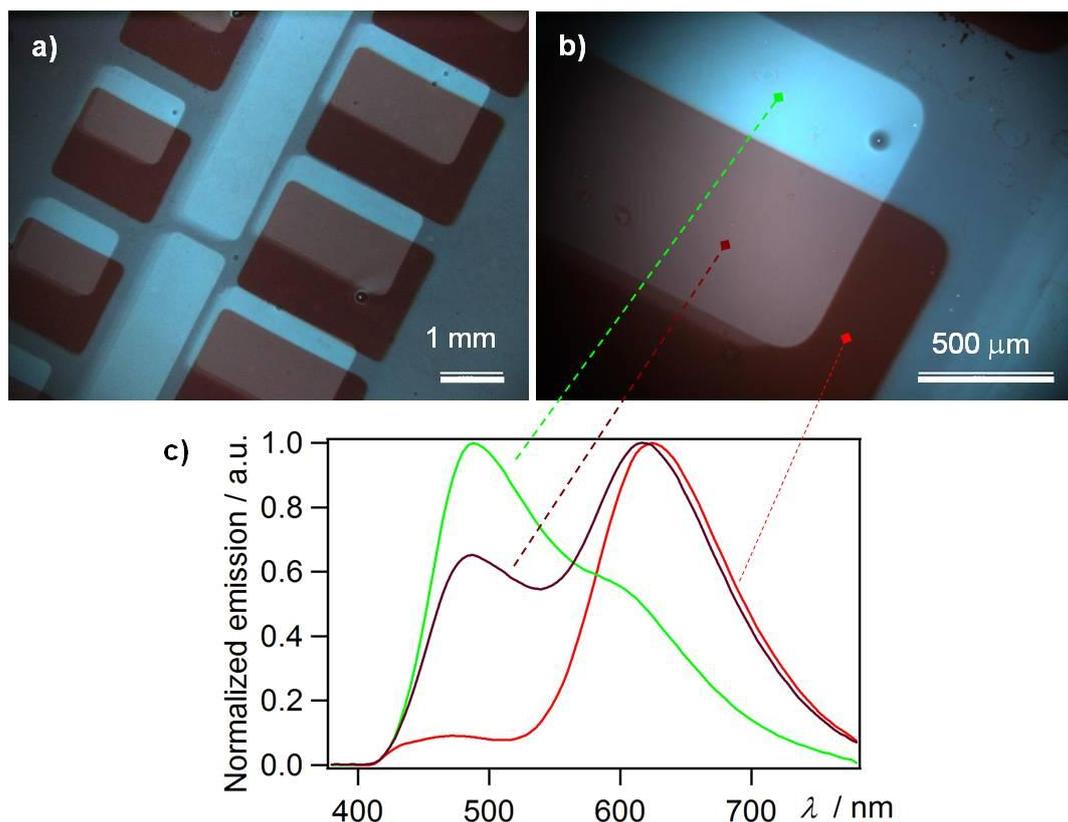


Figure 4.4: **a)** Image par microscopie de fluorescence du substrat obtenu après dépôt et photopolymérisation des deux films émissifs sous boîte à gants (objectif 2,5× ; $\lambda_{exc} = 365$ nm). **b)** *idem* (objectif 10× ; $\lambda_{exc} = 365$ nm). **c)** Spectres d'émission mesurés en différents points du wafer (les zones correspondant à chaque spectres d'émission sont indiquées par les lignes en pointillés).

On peut observer que les motifs obtenus sont bien définis : les zones émissives sont en forme de rectangles aux coins arrondis. Les limites de ces zones sont nettes, bien qu'un effet d'ombrage soit visible sur la gauche des motifs pour le composé émissif vert. Ce défaut est provoqué par deux effets résultant de conditions expérimentales imparfaites. Tout d'abord, la source UV est une fibre optique disposée à la verticale du substrat. Cette source UV n'étant pas collimatée, c'est donc un cône de lumière et non pas un faisceau parallèle qui vient illuminer le substrat. L'effet d'ombrage peut donc résulter de fuites de lumière provenant des rayonnements en bordure du cône, non parallèles au plan d'incidence. Ensuite, le substrat et la partie inférieure du support sont transparents et posés sur une surface réfléchissante (fond métallique de la boîte à gants). Il peut donc y avoir réflexion des rayons obliques, créant un phénomène de polymérisation à proximité des zones exposées, apparaissant sous la forme d'une ombre. C'est pourquoi les appareils de photolithographie à haute résolution sont équipés d'un système optique permettant de collimater efficacement le faisceau incident et d'un support non réfléchissant.

Au niveau des spectres d'émission mesurés dans les différentes zones, on observe bien les deux bandes d'émission correspondant aux deux émetteurs utilisés ($\lambda_{max} = 496$ nm pour **f-CHO-Acr** et 635 nm pour **f-vin-Acr**). Les zones monochromes (motif vert seul ou motif rouge seul) présentent effectivement un spectre d'émission principalement composé de leurs bandes

d'émission caractéristiques. Une légère émission verte est toutefois visible dans la zone rouge ainsi qu'une légère émission rouge dans la zone verte. Ceci est probablement dû à un effet de guide d'onde de l'émission, la lumière étant récupérée sur l'ensemble de l'image après excitation en un point.

Quant au spectre d'émission de la zone de recouvrement, on observe la présence des deux bandes d'émission, la bande d'émission centrée à 496 nm étant d'intensité plus faible. Ceci est très probablement provoqué par un phénomène de transfert d'énergie de type FRET (Förster Resonance Energy Transfer) entre le composé **f-CHO-Acr** et le composé **f-vin-Acr**. Ce phénomène étant fortement dépendant de la distance entre les deux molécules mises en jeu, il n'a lieu qu'à proximité de l'interface entre les deux couches émissives (sur une épaisseur maximale de 10 nm).⁴⁶ L'épaisseur du film de **f-CHO-Acr** étant d'environ 14 nm, l'émission de ce dernier ne peut par conséquent pas être totalement inhibée.

La réalisation de cet empilement met donc en évidence la possibilité d'effectuer plusieurs dépôts successifs par voie liquide de composés photopolymérisables de couleur d'émission distincte. La photolithographie se révèle également totalement adaptée pour inscrire des motifs.

4.2.3. Photolithographie haute résolution de composés fluorescents

Afin d'évaluer les performances des composés de troisième génération à former des motifs hautement résolus, de nouvelles expériences sont effectuées à l'aide d'un aligneur optique et de masques finement gravés.

La polymérisation du film mince ne peut toutefois pas être réalisée en absence de dioxygène, ce type d'appareillage n'étant pas placé sous atmosphère contrôlée. Les résines habituellement utilisées dans les procédures de photolithographie ont en effet une sensibilité au dioxygène très faible voire nulle et il est inutile d'opérer sous atmosphère inerte. C'est pourquoi ces expériences de photolithographie sont menées uniquement sur un film mince de composé **f-CHO-Acr** dont la photopolymérisation sous atmosphère est possible, en contrepartie d'une dose d'exposition plus élevée. La dose d'exposition utilisée ici est de $6 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$, soit près de 6 fois supérieure à celle mise au point sous atmosphère inerte dans le chapitre précédent.

Le masque utilisé lors de cette opération est un photomasque en quartz avec des motifs dessinés en chrome (Figure 4.5). Ce genre de masque est spécialement adapté à la réalisation de gravures de dimensions micrométriques et sub-micrométriques. Celui utilisé ici est un masque de test pour résines négatives présentant des motifs de taille variable dont la plus petite ouverture est de 800 nm.

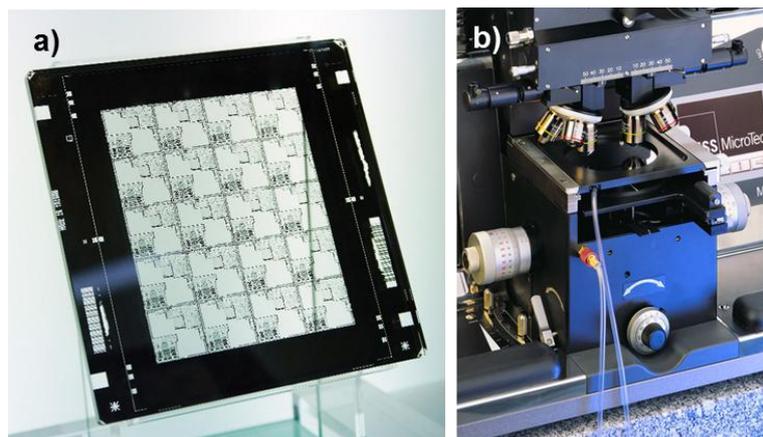


Figure 4.5 : a) Image d'illustration d'un photomasque en chrome. b) Détail d'un aligneur optique (modèle MJB4, Süss Microtech).

Le film émissif de **f-CHO-Acr** est déposé à la tournette, insolé sous UV ($\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$; 6 J.cm^{-2} ; 6 mW.cm^{-2}) à travers le photomasque, puis développé à l'aide de toluène comme solvant de dissolution. Les motifs obtenus sont observés par microscopie de fluorescence UV-visible sous excitation à 365 nm (Figure 4.6).

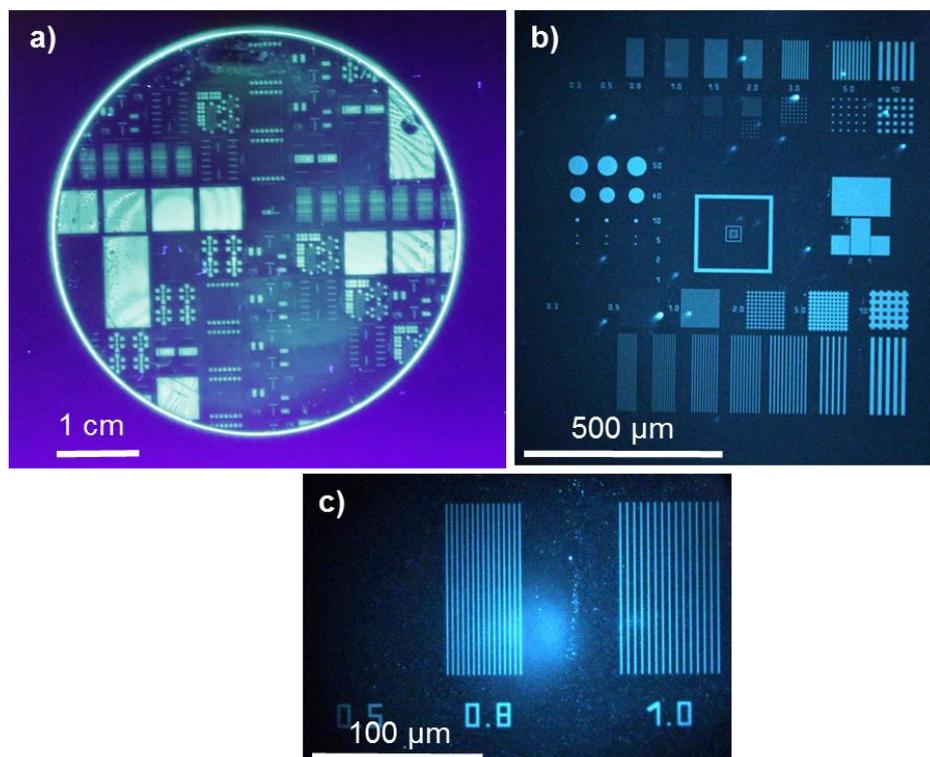


Figure 4.6 : a) Image sous lampe UV ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$) du substrat obtenu après développement. b) Détail d'un motif obtenu sous microscope à fluorescence (objectif 10×). c) Détail agrandi de ce même motif (objectif 50×).

Les motifs formés sont toujours fluorescents et réguliers avec des bords nets. L'effet d'ombrage observé dans la section précédente n'est plus visible, preuve que ce type de défaut était effectivement lié aux conditions d'exposition.

Les motifs les plus petits sous forme de lignes sont alors observés en microscopie électronique à balayage (MEB) (Figure 4.7). On constate que ces lignes se détachent clairement du substrat et présentent une largeur de 590 ± 70 nm bien que leurs bordures ne soient pas totalement régulières. Des résidus de matière photopolymérisée sont également visibles en dehors de ces lignes, signe que la procédure de développement utilisée n'est pas optimale, ne permettant pas de s'affranchir totalement des résidus. On peut également envisager une propagation de la lumière émise par le monomère par des effets de guide d'onde aux interfaces, conduisant à une activation de la polymérisation en dehors des zones irradiées initialement, et ce d'autant plus que la dose utilisée est importante.

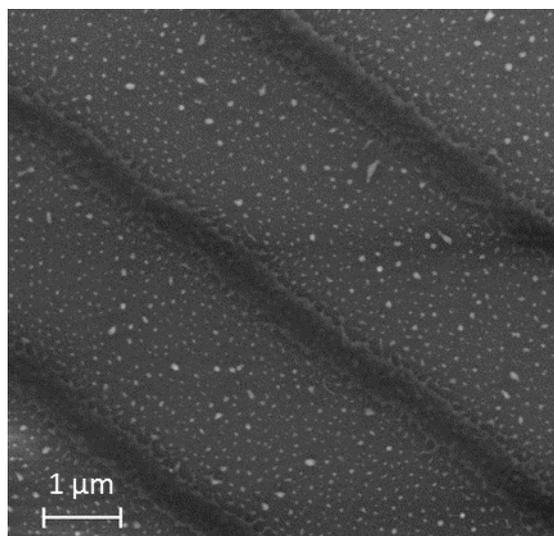


Figure 4.7 : Image MEB des lignes les plus petites obtenues après insolation et développement d'un film mince de **f-CHO-Acr**.

Il est ainsi intéressant de constater qu'il est possible de fabriquer des lignes de polymère réticulé fluorescent dont la largeur est inférieure au micromètre.

Ces lignes sont également imagées par microscopie à force atomique (Figure 4.8) afin de juger plus explicitement de la définition en Z des motifs. Les mesures topographiques nous indiquent que les bords de ces lignes sont effectivement très droits : la limite des zones polymérisées est clairement définie.

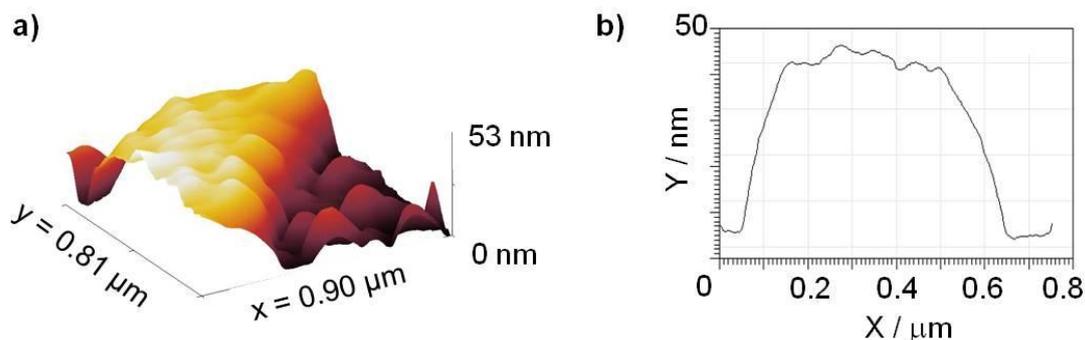


Figure 4.8 : a) Topographie AFM d'une ligne obtenue après développement. b) Section en Z de la ligne par AFM.

La hauteur du motif est également intéressante à considérer : on peut remarquer qu'elle mesure environ 40 nm. On en conclut que le processus de photopolymérisation a permis de conserver une grande partie du matériau (le film initial faisait 50 nm d'épaisseur) malgré l'exposition à l'air lors du processus.

4.2.4. Conclusion

Les études exposées dans les sections 4.2.2 et 4.2.3. ont mis en évidence la fabrication d'un système multicouche par voie liquide à partir d'une « laque » de composés photopolymérisables. Les couches réticulées inférieures ne sont pas dégradées par le dépôt de la couche supérieure, ce qui ouvre la voie vers la réalisation de dispositifs OLEDs par voie liquide (section 4.4).

Comme l'ont montré les études par photolithographie utilisant un aligneur et des masques de haute précision, ces résines photopolymérisables à une échelle micrométrique voire sub-micrométrique peuvent également trouver une utilité dans des domaines variés tels que le marquage contre la contrefaçon¹⁹⁹, la fabrication de motifs fluorescents pour faciliter les observations microscopiques^{200,201}, la fabrication et la visualisation de microstructures tridimensionnelles par microscopie confocale²⁰²⁻²⁰⁵, ou pour la réalisation de structures périodiques requises dans les lasers organiques²⁰⁶, etc...

4.3. Mise au point des conditions de dépôt par voie liquide

Lors de la réalisation de dispositifs OLEDs, différents matériaux seront déposés par voie liquide (Figure 4.9). Les composés utilisés et la mise au point des conditions de dépôt sont présentés dans cette section.

La couche injectrice de trous de ces dispositifs est réalisée en PEDOT-PSS. Ce polymère est en effet très utilisé en électronique organique pour la réalisation de dispositifs par voie liquide^{207,208}. Etant peu coûteux et facile à manipuler, il est déposé à la tournette. Cette couche ne pose aucun problème de solubilité vis-à-vis des dépôts ultérieurs car le PEDOT-PSS est très peu soluble dans les solvants organiques usuels. Le dépôt de ce polymère se fait en effet en solution aqueuse.

Un dérivé de triphénylamine est utilisé pour la couche transportrice de trous. Ce matériau (QUPD) est commercialisé par la société Lumtec™ et possède des propriétés de photopolymérisation proche de celles des composés de troisième génération.¹³⁶ Son dépôt par impression jet d'encre est privilégié, conduisant à des pertes moindres en matériau par rapport à un dépôt par spin-coating. L'optimisation de ce dépôt servira également de base pour la mise au point de l'impression des couches émissive.

Plusieurs couches émissives sont testées. Elles impliquent les composés **f-vin-Acr** et **f-CHO-Acr** en présence d'une quantité catalytique de photoamorceur (TPO), utile pour la photopolymérisation. Ces matériaux sont également déposés par jet d'encre afin d'économiser le matériau préalablement synthétisé. En effet, les systèmes réalisés au CEA-LETI sont déposés sur des Wafers de 200 mm de diamètre, ce qui obligerait à utiliser une centaine de milligrammes de composés émissifs par expérience, dans le cas d'un dépôt de cette couche à la tournette.

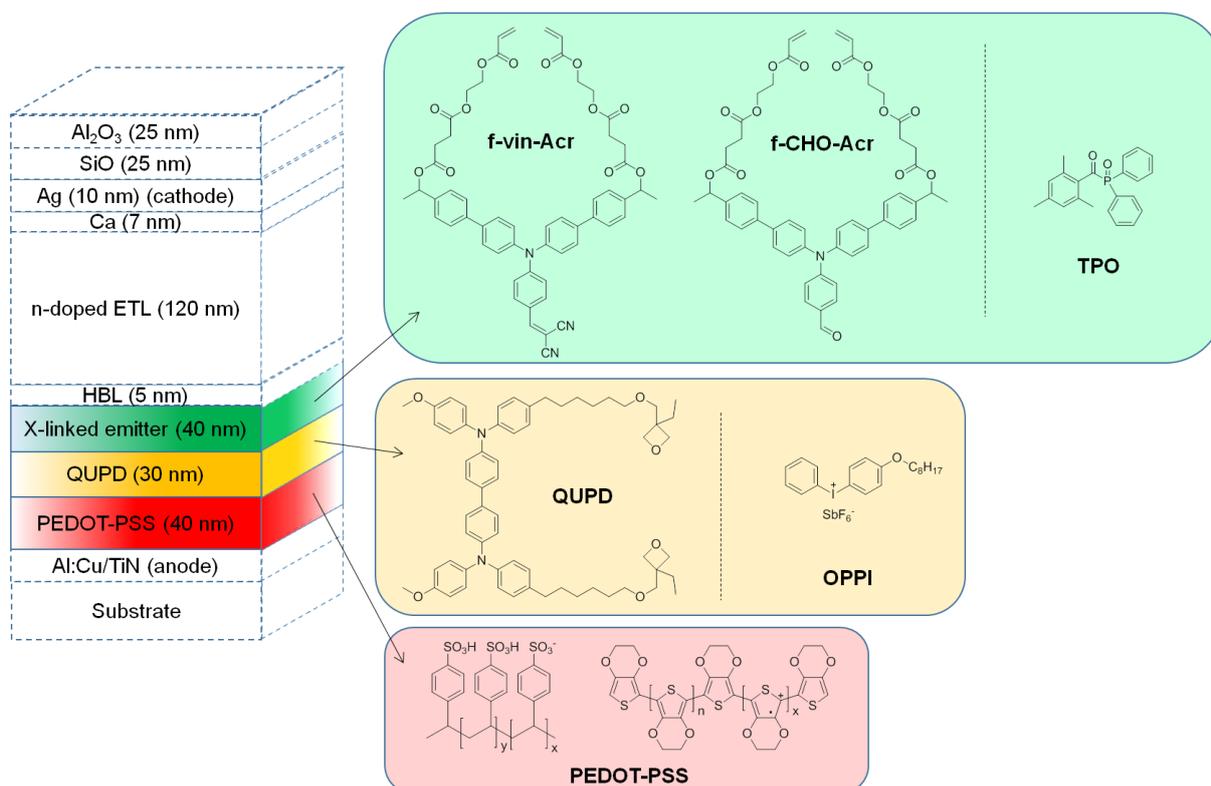


Figure 4.9 : Structure moléculaire des différents matériaux déposés par voie liquide et structure générale des OLEDs réalisées (voir section 4.4).

4.3.1. Dépôt du PEDOT-PSS par spin-coating

La formulation de PEDOT-PSS (Figure 4.9) utilisée est commercialisée par la société Clevios™ et porte le nom de P VP AI 4083. Il s'agit en effet d'une formulation très populaire dont la conductivité (de 2 à $20 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$) et le travail de sortie (5,0-5,2 eV) sont parfaitement adaptés à une application en tant que couche injectrice de trous ²⁰⁹.

Ce type de matériau est couramment déposé à la tournette. Il est par conséquent inutile de développer des conditions de dépôt particulières. Cette suspension est déposée dans des conditions standards couramment utilisées (voir annexes S7).

Dans certains cas, un traitement de surface par UV/ozone (encore noté UV/O₃) (6 min.) est également réalisé juste après le recuit (100 °C, 15 min.) afin de faciliter le dépôt de la couche organique suivante (voir section 4.3.2) et d'améliorer les performances de la couche injectrice de trous. Il a en effet été démontré dans la littérature qu'un léger traitement de cette nature permettait d'améliorer la conductivité et le travail de sortie du film de PEDOT-PSS ²¹⁰⁻²¹².

4.3.2. Dépôt du QUPD par impression jet-d'encre

Afin d'éviter la perte d'une trop grande quantité de matériau et de développer les conditions d'impression par jet d'encre pour des petites molécules, la couche transportrice de trous composée de QUPD (Figure 4.9) est réalisée par impression jet d'encre. Elle est ensuite photoréticulée et donc rendue insoluble, ce qui permet le dépôt ultérieur de la couche émissive par voie liquide. De nombreux essais sont réalisés avant d'aboutir au dépôt de couches uniformes.

Le premier obstacle à lever concerne la viscosité de la solution à déposer. En effet, la plupart des encres utilisées avec l'imprimante jet d'encre employée sont des solutions polymères présentant une viscosité relativement élevée (10 à 12 cP), c'est-à-dire supérieure d'un ordre de grandeur à celle des mélanges utilisés ici (d'environ 0,5 à 2 cP). Il est donc nécessaire d'augmenter la viscosité de l'encre à base de QUPD sans pour autant ajouter d'additifs (l'ajout de ceux-ci est à proscrire afin de conserver une conductivité du film maximale). Il est également indispensable de créer un nouveau diagramme d'impulsion, ceux fournis avec l'appareil étant adaptés à des solutions de polymère ou à des solutions aqueuses (voir section 1.4.3).

La seconde difficulté concerne le séchage des gouttelettes déposées sur le substrat. Les solvants utilisés ont une température d'ébullition proche, voire inférieure à 100 °C et des pressions de vapeur saturante élevées (voir tableau 1.1), ce qui a tendance à provoquer la formation d'un dépôt non régulier, plus épais sur les bords et très fin au centre ¹⁰³. Pour éviter cela, des solvants ayant des températures d'ébullition très différentes peuvent être utilisés conjointement de façon à ralentir le séchage de l'encre sur les bords du dépôt et ainsi niveler la surface du film obtenu ¹⁰⁴. Il est également possible de prévenir la migration des espèces en solution lors du séchage en accélérant celui-ci par un chauffage du substrat.

La troisième difficulté concerne le paramétrage de l'impression en elle-même. En effet, la régularité du film mince obtenu dépend également de la densité de l'impression (distance entre les gouttelettes déposées), de la température du substrat, de la concentration de l'encre ainsi que des solvants utilisés, affectant eux-mêmes la rapidité du séchage, l'étalement des gouttelettes ou le démouillage du film formé.

Dans un premier temps, il a été décidé d'utiliser le toluène comme solvant majoritaire. Ce dernier est en effet un bon solvant organique capable de solubiliser de nombreux composés, y compris le QUPD, les composés de troisième génération et les photo-amorceurs utilisés. Il possède également une température d'ébullition légèrement supérieure à 100 °C et une tension de surface relativement faible (28,5 mN.m⁻¹), ce qui permet aux gouttelettes d'encre de s'étaler plus facilement sur le film de PEDOT-PSS précédemment déposé. Il est également utilisé pour le dépôt de films polymères réguliers par impression jet d'encre¹⁰⁷. Toutefois, sa trop faible viscosité (0,6 cP) ne permet pas d'obtenir des jets d'encre stables lorsque le composé en solution est une petite molécule. Il est donc nécessaire d'ajouter un second solvant ayant une viscosité plus élevée afin d'augmenter par voie de conséquence la viscosité du mélange.

Lors d'une première série de tests, le DMSO est utilisé comme solvant secondaire. Il présente en effet une température d'ébullition et une viscosité dynamique élevées (189 °C et 2 cP). La première formulation mise au point est donc constituée d'un mélange toluène/DMSO (95/5 v/v) dans lequel est solubilisé le QUPD (et 4% en masse d'OPPI) avec une concentration de 10 mg.mL⁻¹. Des tests d'impression sont alors réalisés en faisant varier la température du substrat et la densité de l'impression (exprimée en dpi) (Figure 4.10).

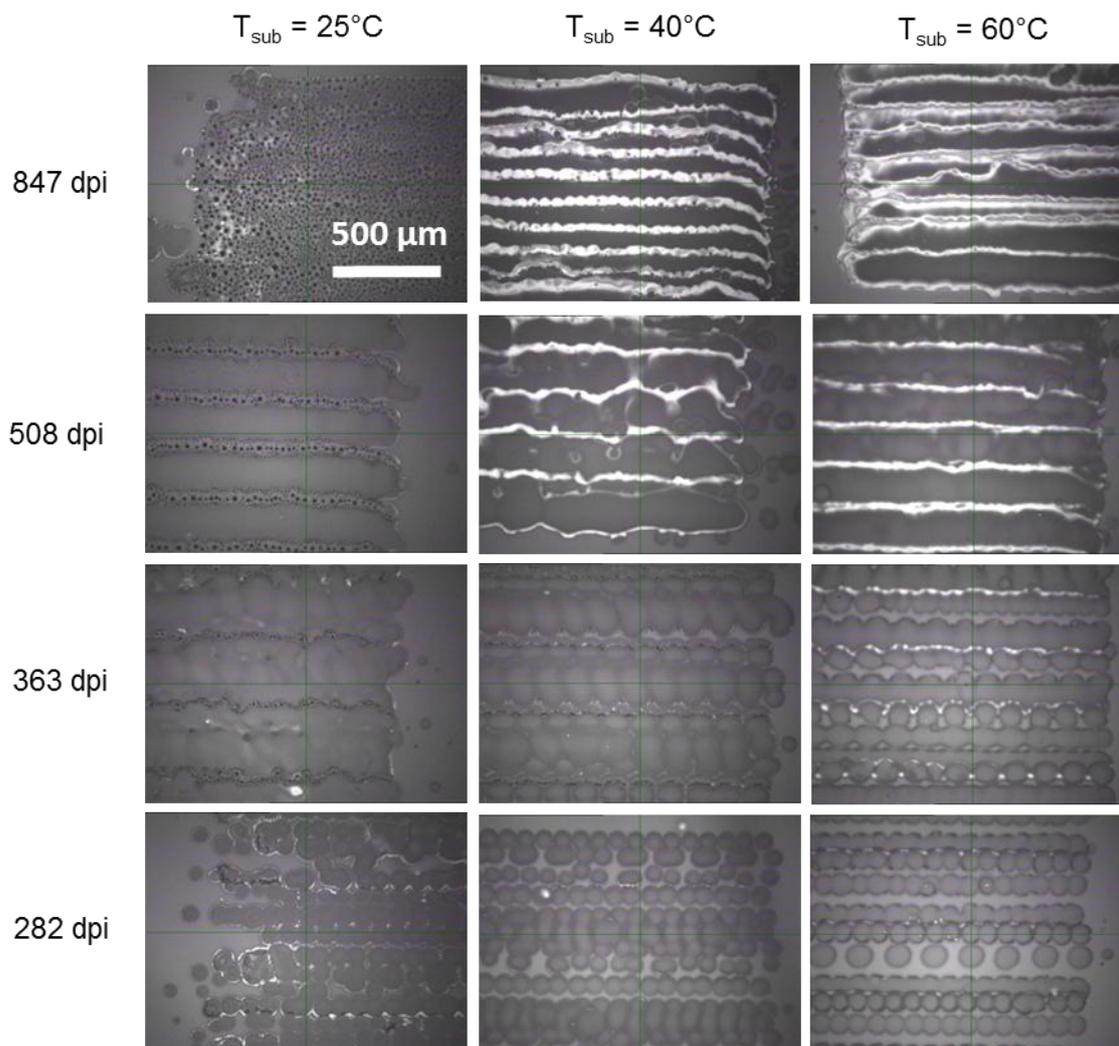


Figure 4.10 : Photographies en réflexion de films de QUPD/OPPI (4% en masse) imprimés sur un film de PEDOT-PSS (40 nm) à l'imprimante jet d'encre à partir d'une solution à 10 mg.mL⁻¹ dans un mélange toluène/DMSO 90/10 (v/v). Les valeurs indiquées correspondent aux conditions de dépôt utilisées (température du substrat en haut, densité de l'impression à gauche).

On peut remarquer que les films imprimés sur un substrat à température ambiante présentent un important démouillage, particulièrement lorsque la densité de l'impression est élevée (*e.g.* 847 dpi ; 25°C). Ce phénomène peut être prévenu par un chauffage du substrat, permettant une évaporation plus rapide du solvant et donc l'obtention d'un film plus régulier. Ceci entraîne toutefois l'apparition de lignes claires, correspondant à des zones où l'épaisseur du film est bien plus élevée que dans les zones sombre (particulièrement visible dans le cas d'un dépôt à 508 dpi et 60°C). La diminution de la densité de l'impression permet de s'affranchir de ces deux défauts, mais n'aboutit pas un film régulier, les gouttelettes déposées ne coalesçant pas. Le DMSO n'est donc pas un solvant adapté dans ce cas : sa trop grande tension de surface (43,5 mN.m⁻¹) provoque un important démouillage du film imprimé et oblige à augmenter la vitesse de l'évaporation du solvant, cause d'un autre type de défaut.

Ce solvant est remplacé par du propan-2-ol (encore nommé isopropanol, ou IPA). En effet, bien qu'ayant une température d'ébullition peu élevée (83°C), ce solvant possède à la fois une viscosité relativement élevée (2,4 mPa.s) et une très faible tension de surface (23 mN.m⁻¹). Son addition permet donc à la fois d'augmenter la viscosité de l'encre pour faciliter son impression et aider à son étalement sur le substrat.

Une solution de QUPD (10 mg.mL⁻¹) avec 4 % en masse de photoamorceur (OPPI) dans un mélange toluène/IPA (9/1 v/v) est préparée. Elle est facilement éjectée après optimisation d'un diagramme d'impulsion (Figure 4.11). On peut également constater que les gouttelettes formées sont parfaitement sphériques et qu'aucune queue ou projection secondaire n'est observée.

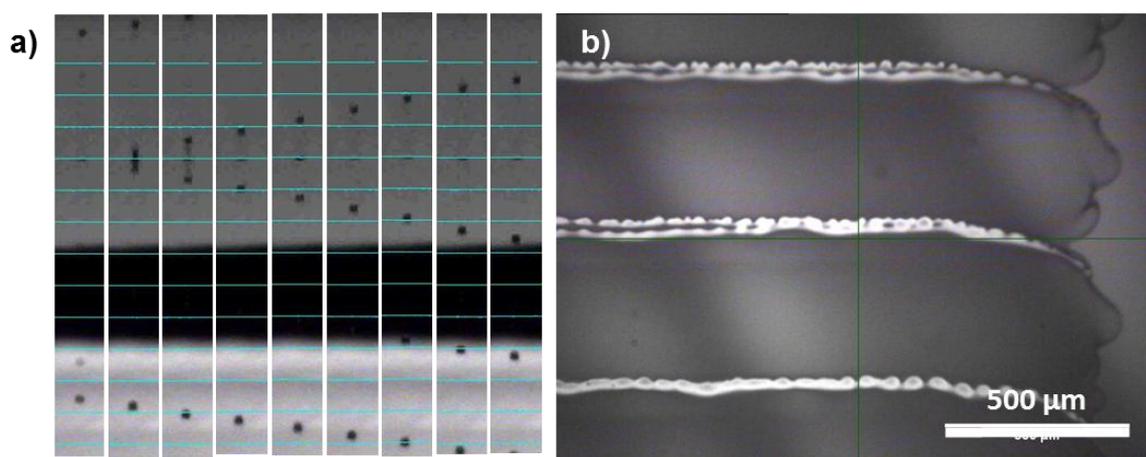


Figure 4.11 : **a)** Ejection d'une solution de QUPD/OPPI (4% en masse) à 10 mg.mL⁻¹ dans un mélange toluène/IPA 9/1 (v/v) observé à la caméra stroboscopique. Chaque trait bleu est espacé de 100 μm. Les images ont été prises toutes les 4 μs. **b)** Film imprimé sur PEDOT-PSS (423 dpi ; température ambiante) avec cette même encre et observé avec la caméra embarquée de l'imprimante jet d'encre (Dimatix®).

Toutefois, lorsque l'on observe les films imprimés avec cette formulation, on constate des zones très uniformes et la présence de lignes de séparation, parallèles au sens d'impression. Ces lignes correspondent à l'intersection de deux zones imprimées. Ces défauts ont une hauteur de 84 nm par rapport à la surface du film obtenu et une largeur de l'ordre de 60 μm. Il convient de diminuer leurs dimensions afin de réaliser des dispositifs électroluminescents fonctionnels dont l'émission doit être uniforme.

Après divers tests consistant à faire varier les différents paramètres à disposition, il apparaît que l'ajout d'anisole à la formulation permet de diminuer la taille de ces imperfections. Toutefois, cette modification entraîne à nouveau l'apparition de points de démouillage (Figure 4.12). Afin de s'en affranchir, le substrat en PEDOT-PSS est préalablement traité par UV/O₃ sur une courte période (6 min.), ce qui améliore la qualité de l'impression et les propriétés électriques du film de PEDOT-PSS (voir section 4.4.3). La densité de l'impression ainsi que la température du substrat sont également ajustées en fonction de l'encre et du substrat utilisés, de façon à observer une coalescence des gouttelettes déposées tout en s'affranchissant du démouillage.

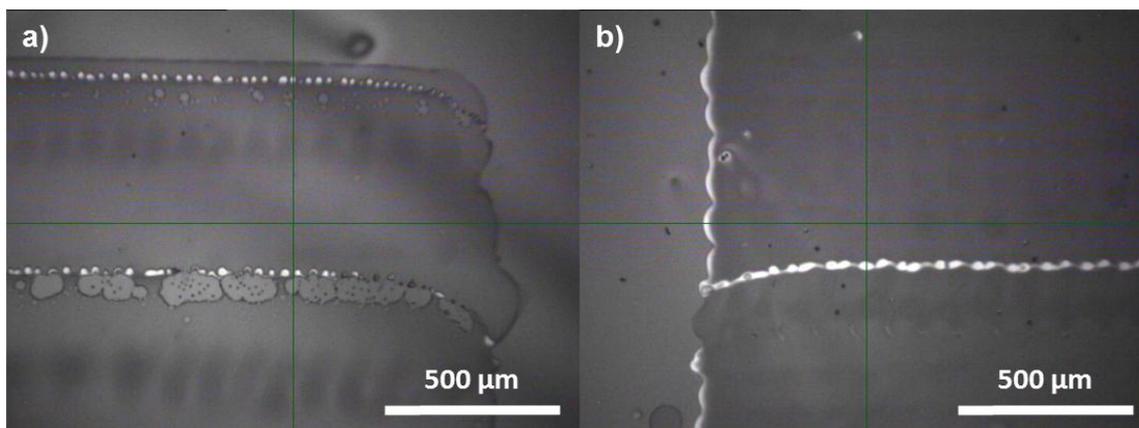


Figure 4.12 : **a)** Film imprimé sur PEDOT-PSS (sans traitement particulier) (280 dpi ; 35°C) avec une solution de QUPD/OPPI (4 % en masse) à 10 mg.mL⁻¹ dans un mélange toluène/anisole/IPA 8/1/1 et observé avec la caméra embarquée de l'imprimante jet d'encre (Dimatix®). **b)** Film imprimé sur PEDOT-PSS (préalablement traité par UV/O₃ pendant 6 minutes) (300 dpi ; 45°C) avec la même solution et observé avec la caméra embarquée de l'imprimante jet d'encre (images en réflexion).

Bien que toujours présentes, les séparations ne font plus que 35 nm de hauteur par rapport à la surface du film déposé. De plus, la largeur de ces bandes de séparation est fortement diminuée (seulement une quarantaine de micromètres), les rendant difficilement visibles à l'œil nu. La qualité de ce dépôt semble suffisante pour pouvoir transférer ce protocole vers la réalisation de dispositifs OLEDs (voir section 4.4.4).

4.3.3. Dépôt des nouveaux émetteurs par impression jet d'encre

Le dépôt par jet d'encre des composés de troisième génération est initialement réalisé dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment et en utilisant une formulation identique. Les premières observations indiquent *a priori* un comportement similaire et l'obtention d'un film mince uniforme (Figure 4.13). Toutefois, une observation plus poussée par microscopie de fluorescence met en évidence un démouillage très important du film.

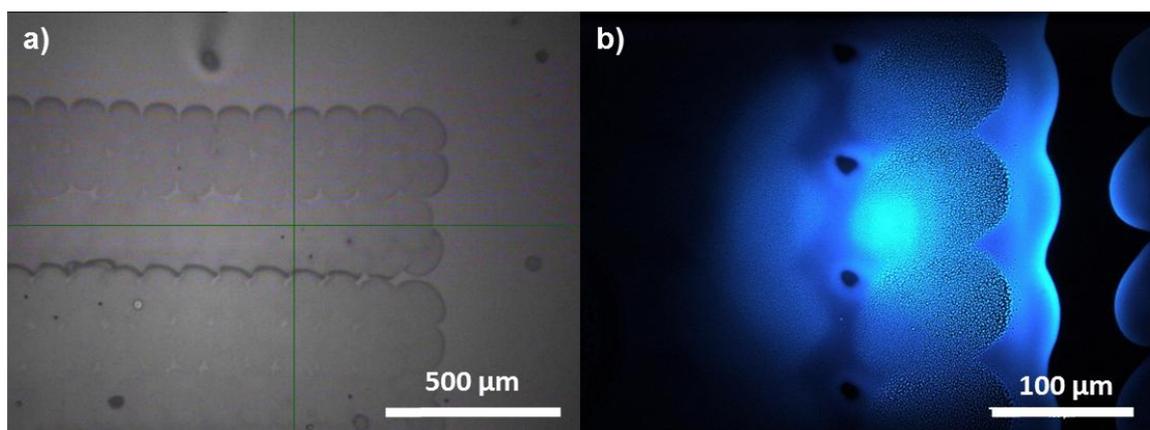


Figure 4.13 : **a)** Film imprimé sur PEDOT-PSS (sans traitement particulier) (254 dpi ; température ambiante) avec une solution de **f-CHO-Acr/TPO** (4 % mol.) à 10 mg.mL^{-1} dans un mélange toluène/anisole/IPA 8/1/1 et observé avec la caméra embarquée de l'imprimante jet d'encre (Dimatix®). **b)** Image par microscopie de fluorescence de ce même film ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$; objectif 50×).

Ce type de défaut provoque d'importants courants de fuite dans la structure et ne permet pas d'obtenir une émission uniforme lors du fonctionnement de l'OLED. Il est donc impératif de s'en affranchir. La solution utilisée pour améliorer le dépôt de la couche précédente (léger traitement UV/O₃ du film de PEDOT-PSS) ne peut être utilisée ici : s'il a été démontré qu'un tel traitement améliore la conductivité électrique du film de PEDOT-PSS, ce n'est pas le cas pour le film de QUPD réticulé qui serait endommagé lors du processus. Il est donc nécessaire d'utiliser une autre approche.

Pour cela, la concentration en composé émissif est doublée afin d'augmenter l'épaisseur du film obtenu. En effet, les épaisseurs des films précédemment imprimés étaient trop faibles (environ 12 nm après séchage), rendant l'obtention d'un film uniforme très difficile. La sensibilité d'un film mince au démouillage est également plus élevée lorsque le film est plus fin ²¹³.

Deux films minces sont alors imprimés sur un film de PEDOT-PSS déposé à la tournette afin de tester cette nouvelle formulation. Lors du premier dépôt, le substrat est à température ambiante. Dans le deuxième cas, il est chauffé à 50 °C. Une température du substrat plus importante devrait en effet accélérer le séchage du dépôt et par conséquent limiter la migration de l'encre sur le substrat.

Toutefois, les résultats obtenus (Figure 4.14) contredisent cette théorie : le démouillage est clairement plus important lorsque la température du substrat est plus élevée. Il a également été constaté que ce phénomène se produit immédiatement après le dépôt de l'encre sur le substrat, lors du séchage : le démouillage du film est visible 3 minutes après l'impression et n'évolue plus sur une échelle d'une heure.

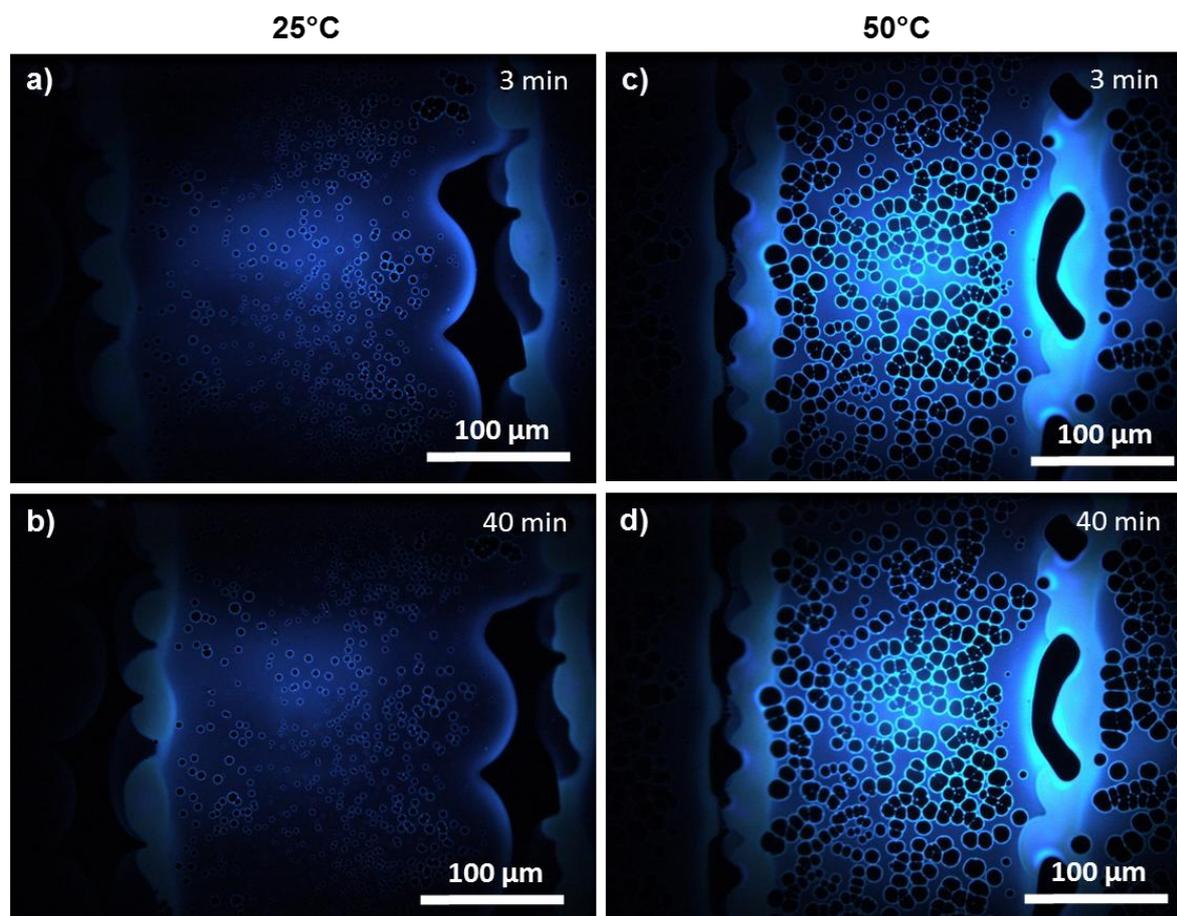


Figure 4.14 : **a)** Image par microscopie de fluorescence ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$; objectif x50) d'un film imprimé à température ambiante (317 dpi) avec une solution de **f-CHO-Acr**/TPO (4% mol.) à 20 mg.mL^{-1} dans un mélange toluène/anisole/IPA 8/1/1 et observé 3 minutes après l'impression. **b)** Même film observé 40 minutes après impression. **c)** Image par microscopie de fluorescence ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$; objectif 50 \times) d'un film imprimé à 50°C dans les mêmes conditions que précédemment et observé 3 minutes après l'impression. **d)** Même film observé 40 minutes après impression.

Il convient alors de jouer sur d'autres paramètres afin de s'affranchir de cette dégradation du film. Le démouillage d'un film mince déposé par voie liquide est influencé par plusieurs paramètres dont l'épaisseur du film déposé, la viscosité de la solution utilisée et sa tension de surface²¹³. Le phénomène de démouillage ayant lieu pendant le séchage de l'encre sur le substrat, il semble que la nature des solvants utilisés joue un rôle prédominant. C'est pourquoi l'anisole, présentant la tension de surface la plus élevée (35 mN.m^{-1}) dans le mélange, est retiré de la formulation afin d'en diminuer la tension de surface.

Les films minces imprimés à l'aide de cette nouvelle formulation (**f-CHO-Acr** à 20 mg.mL^{-1} dans un mélange toluène/IPA 9/1) présentent une nette diminution du nombre de points de démouillage (devenus presque inexistant), mais les jets d'encre obtenus sont beaucoup moins réguliers que ceux précédemment observés dans le cas du QUPD : le film déposé n'est pas uniforme et présente de nombreux défauts du fait des trajectoires aléatoires des gouttelettes d'encre éjectées (Figure 4.15).

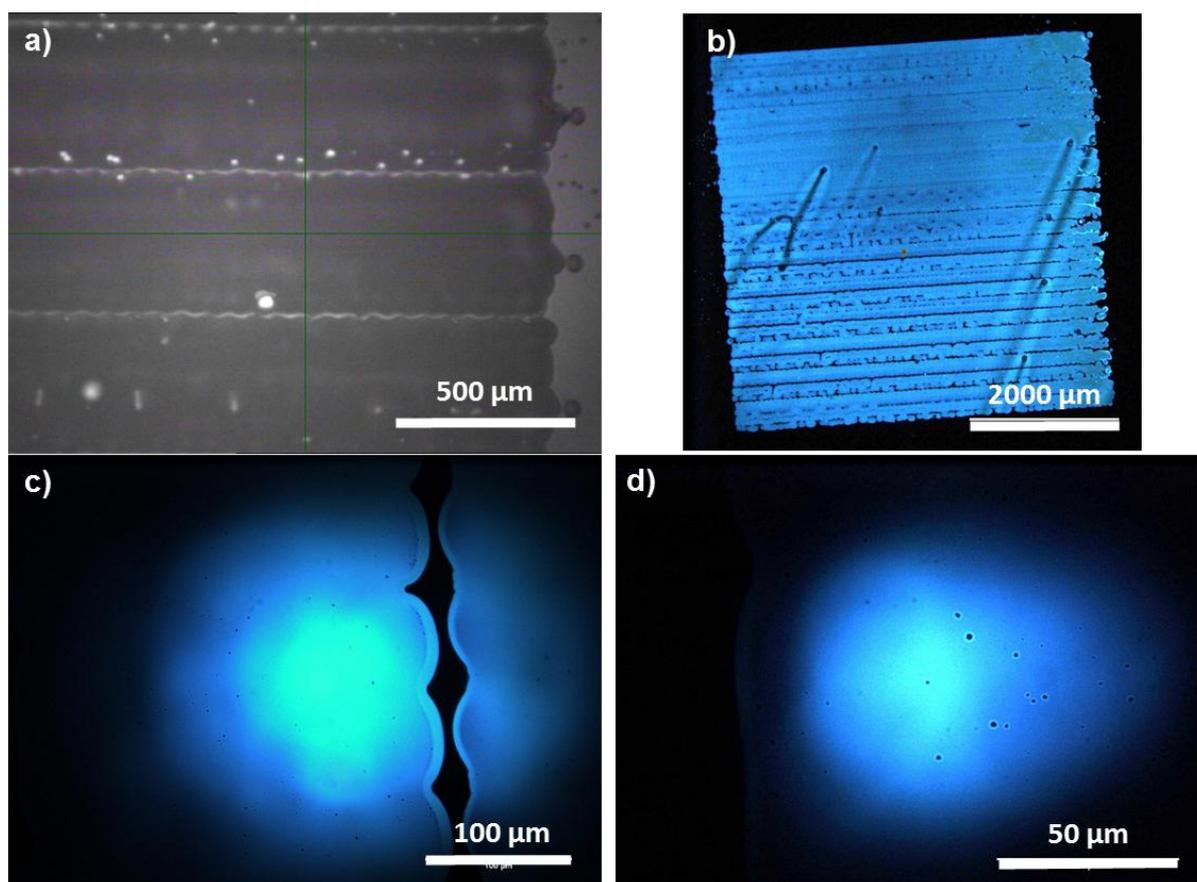


Figure 4.15: **a)** Film imprimé sur PEDOT-PSS (sans traitement particulier) (391 dpi ; température ambiante) avec une solution de **f-CHO-Acr/TPO** (4% mol.) à 20 mg.mL^{-1} dans un mélange toluène/IPA 8/1 et observé avec la caméra embarquée de l'imprimante jet d'encre (Dimatix®). **b)** Image par microscopie de fluorescence de ce même film ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$; objectif x2,5). **c)** objectif x50. **d)** objectif x100.

Il conviendrait par conséquent de rechercher une formulation permettant d'éliminer ces défauts sans créer un phénomène de démoillage. Cette recherche n'a toutefois pas pu être effectuée par manque de temps.

4.4. Réalisation de dispositifs OLEDs et évaluation comparative des performances

Les composés de troisième génération sont incorporés au sein de dispositifs OLEDs dont les performances sont évaluées. La structure des dispositifs est choisie de façon à déposer les premières couches par voie liquide. Ainsi, la nature des architectures sera d'abord présentée. La mise au point des différentes conditions de dépôts sera ensuite détaillée avant d'explicitier et de discuter les résultats obtenus pour les OLEDs fabriquées.

4.4.1. Introduction : présentation de la stratégie utilisée

Dans un premier temps, les OLEDs réalisées sont de type *top-emission*. En effet, les substrats utilisés en routine au laboratoire LCV du CEA LETI sont en silicium et sont par conséquent disponibles en plus grand nombre que les substrats en verre/ITO (également plus délicats à manipuler du fait d'une fragilité plus importante).

Afin d'évaluer correctement les performances obtenues avec ces nouveaux matériaux et ces nouvelles méthodes de dépôt, un dispositif de référence est réalisé à l'aide de matériaux évaporés sous vide et dont les épaisseurs des couches minces sont les plus proches possibles de celles attendues pour leurs homologues déposés par voie humide. Cette OLED servira de point de comparaison pour évaluer les performances des dispositifs comprenant des couches minces réalisées à la tournette ou à l'imprimante jet d'encre, bien que les matériaux utilisés soient différents. Il est en effet impossible de déposer par évaporation sous vide le PEDOT-PSS, le QUPD et les composés de troisième génération.

Cette architecture de référence (Figure 4.16) est fondée sur une structure servant de témoin au sein du laboratoire pour juger de la régularité des dépôts et quantifier la contamination particulière.

Sa structure multicouche se compose :

- d'une anode en aluminium dopée au cuivre (noté Al:Cu) et recouverte d'une couche mince de nitrure de titane (TiN) ;
- d'une couche injectrice de trous (HIL) à base de 2,2',7,7'-tetra(N,N-di-*p*-tolyl)amino-9,9-spirobifluorène (plus couramment abrégé en STTB) dopée au (2,3,5,6-tétrafluoro-2,5-cyclohexadiène)dimalononitrile (F4TCNQ) ;
- d'une couche transportrice de trous (HTL) à base de N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphényl-(1,1'-biphényl)-4,4'-diamine (abrégée en NPB) ;
- d'une couche émissive (EL) composée d'une matrice de tris(4-carbazoyl-9-é)amine (notée TCTA) contenant le complexe phosphorescent tris[2-(*p*-tolyl)pyridine]iridium (III) (abrégé en Ir(mppy)₃) ;
- d'une couche barrière de trous (HBL) confidentielle ;
- d'une couche transportrice d'électrons dopé n (ETL) confidentielle ;
- d'une cathode comprenant une couche de calcium et une couche d'argent ;
- d'un système d'encapsulation composé successivement d'une couche d'oxyde de silicium (SiO) et d'un film mince d'Al₂O₃ déposé par ALD (pour Atomic Layer Deposition), protégeant le dispositif du dioxygène et de l'humidité de l'air.

L'anode en aluminium dopé cuivre est un alliage couramment utilisé en microélectronique et la couche mince de nitrure de titane permet de prévenir son oxydation à l'air. Le STTB est un composé injecteur de trous commercial couramment utilisé dans les OLEDs, le dopage au F4TCNQ permettant d'améliorer les propriétés électriques de la couche mince. Le NPB est un composé transporteur de trous commercial. Le TCTA est un matériau transporteur de trous couramment utilisé en tant que matrice incluant des complexes d'iridiums phosphorescents. Celui utilisé ici ($\text{Ir}(\text{mppy})_3$) est très proche du modèle émissif vert $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ mais présente une solubilité dans les solvants organique plus élevée, éventuellement intéressante pour déposer cette couche émissive par voie liquide (travail initialement envisagé, mais non réalisé par manque de temps). La couche barrière de trous permet de confiner les charges positives au niveau de la couche émissive, et la couche transportrice d'électrons est dopée avec un composé réducteur afin d'améliorer le transport des électrons. La couche mince de calcium permet « d'ouvrir » la cavité optique du dispositif (*i.e.* d'obtenir une cavité optique présentant une gamme de transmission en longueur d'onde large) afin de diminuer les effets de filtre optique²¹⁴, et permet également de diminuer le travail de sortie de la cathode (2,9 eV pour le calcium contre 4,3 eV pour l'argent). La couche mince d'argent sert à la fois de contact électrique et de miroir semi-transparent supérieur. La couche d'oxyde de silicium sert principalement d'isolation électrique, et la couche mince d' Al_2O_3 permet de protéger le système de l'oxygène de l'air et de l'humidité.

Cet empilement est modifié de façon à posséder une cavité optique adaptée aux épaisseurs de films utilisées et aux longueurs d'onde émises. En effet, la structure de référence initiale était composée de couches organiques dont l'épaisseur est inférieure à 20 nm afin d'obtenir une cavité optique optimisée à l'ordre 0 (correspondant à un dispositif dont la distance entre les deux électrodes métalliques est de l'ordre de 80 nm). Ces très faibles épaisseurs étant difficiles à atteindre par des procédés en solution, nous avons décidé d'optimiser la cavité optique à l'ordre supérieur. Cette optimisation permet de déposer des couches minces par voie liquide d'environ une quarantaine de nanomètres tout en autorisant une extraction de la lumière relativement efficace. L'épaisseur de la cavité est modulée en jouant principalement sur l'épaisseur de la couche transportrice d'électrons (ETL). Les simulations réalisées sur le logiciel Setfos® fournissent une épaisseur optimale d'environ 120 nm pour cette couche.

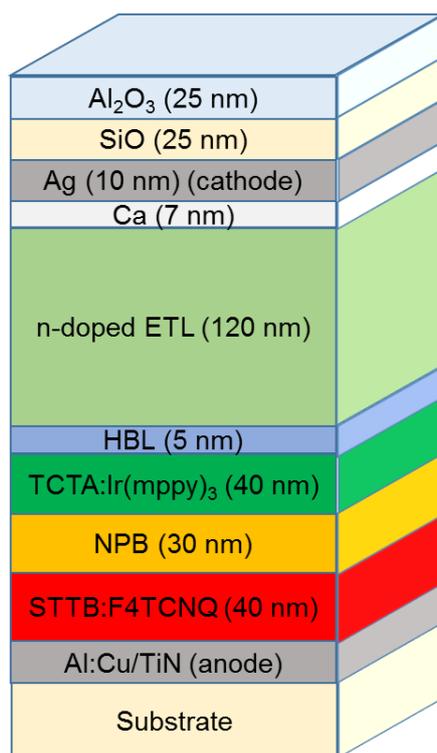


Figure 4.16 : Schéma de la structure OLED générique choisie pour réaliser cette étude.

Après une présentation des performances de l'architecture de référence (« tout évaporée »), nous nous intéresserons à plusieurs structures et discuterons de leurs performances. Chacune d'entre elles incorpore une couche supplémentaire déposée par voie humide par rapport à la précédente. L'architecture hybride comprenant trois couches déposées par voie liquide (dont deux par impression jet d'encre) est également adaptée et réalisée sur un substrat en verre/ITO afin d'obtenir des OLEDs de type *bottom-emission*. La dernière section présente les résultats obtenus en parallèle au laboratoire LPICM (Laboratoire de Physique des Interfaces et Couches Minces de l'École Polytechnique) sur les mêmes matériaux déposés à la tournette.

4.4.2. Première OLED « tout évaporée » (référence)

Une première série de dispositifs OLEDs (structure **A**) est entièrement réalisée par évaporation sous vide après un traitement de surface de l'anode par un plasma d'argon (60 s). Ses caractéristiques sont présentées ci-dessous (Figure 4.17).

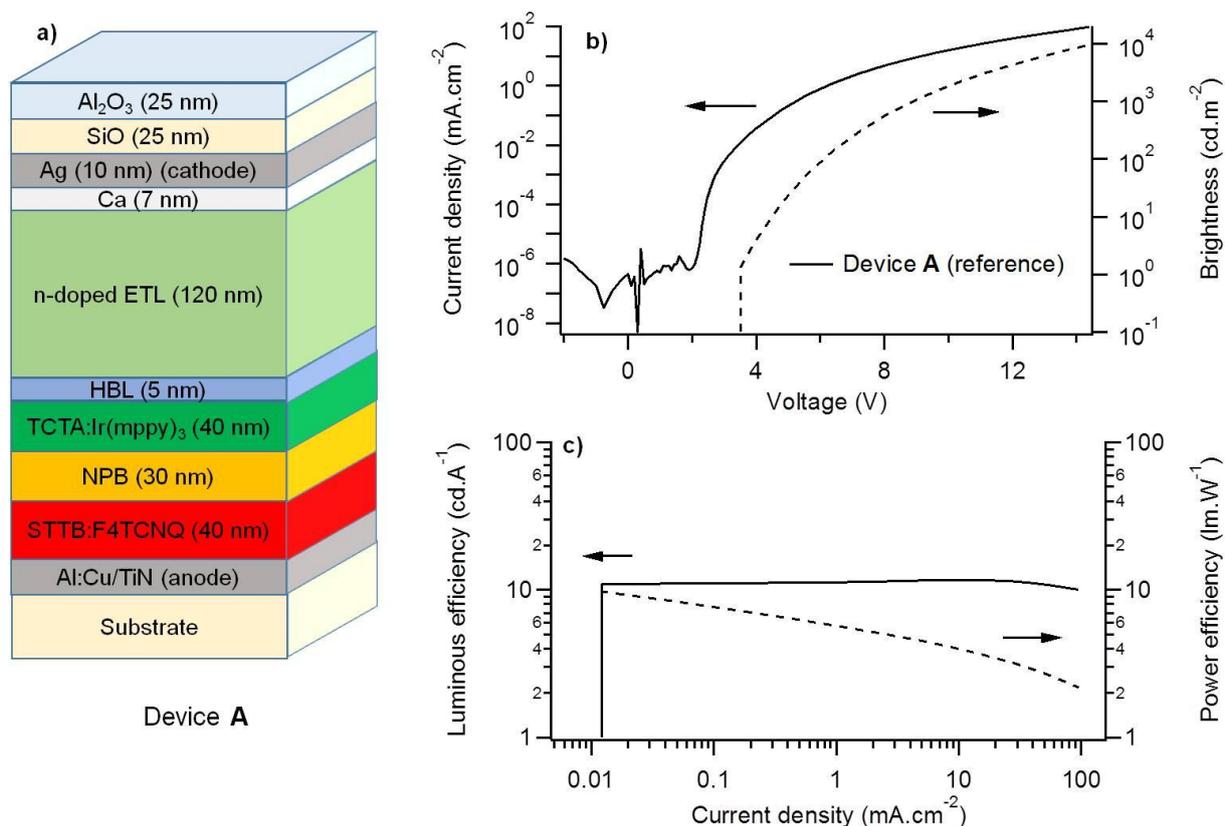


Figure 4.17 : **a)** Structure de l'OLED de référence réalisée par évaporation. **b)** Evolution de la densité de courant (trait plein) et de la luminance (trait pointillé) en fonction de la tension. **c)** Evolution de l'efficacité en courant (trait plein) et de l'efficacité lumineuse (traits pointillés) en fonction de la densité de courant traversant le dispositif.

On peut constater que l'on atteint 1500 cd.m⁻² à 10 V pour une densité de courant de 12,8 mA.cm⁻². Les performances maximales sont de 11,6 cd.A⁻¹ et 9,7 lm.W⁻¹. Ces valeurs sont plus faibles que celles couramment publiées dans la littérature pour les systèmes utilisant le complexe Ir(mppy)₃ en tant qu'émetteur (généralement de 23 à 32 cd/A)^{215,216}. Ces faibles performances peuvent s'expliquer par l'épaisseur très élevée de l'OLED A, justifiée par des considérations de cavité optique.

On peut également remarquer que les courants de fuite sont très faibles (entre 10⁻⁷ et 10⁻⁶ mA.cm⁻²) tout comme la tension de seuil (2,1 V). L'efficacité en courant de ce dispositif présente une relative constance vis-à-vis des densités de courant testées, bien que l'efficacité lumineuse diminue de 7 lm.W⁻¹ quand la densité de courant augmente de 4 ordres de grandeurs.

La régularité des OLEDs obtenues est également manifeste (Figure 4.18) : à part quelques points noirs provoqués par une contamination particulière, l'émission du dispositif est uniforme. Le fait que toutes les couches minces soient déposées par évaporation dans la même chambre permet de limiter le nombre de manipulations du substrat et donc la contamination particulière. Ceci n'est plus vrai lorsque les couches minces sont déposées selon plusieurs techniques : chaque manipulation du substrat (pour réaliser un dépôt ou un transfert d'une machine à l'autre) présente un risque élevé de contamination particulière.

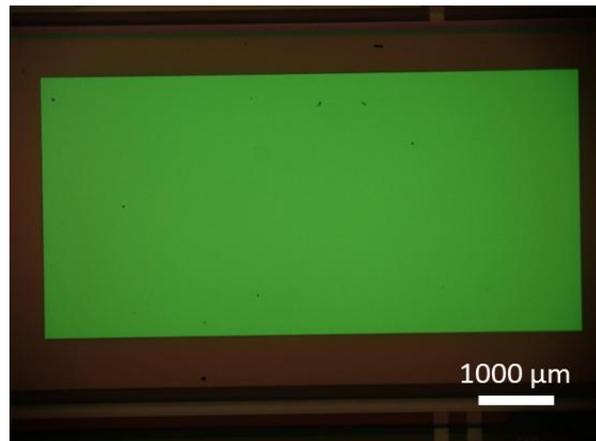


Figure 4.18 : Image au microscope optique (grossissement 2,5×) d'une OLED de référence (toutes les couches minces sont évaporées sous vide) en fonctionnement (200 cd.m^{-2}).

La cavité optique de ce dispositif est analysée par réflectométrie. Pour cela l'OLED est éclairée à l'aide d'une lampe à incandescence couvrant le spectre visible (typiquement une lampe au xénon) et un spectrophotomètre mesure l'intensité de la lumière réfléchi par la cavité en fonction de la longueur d'onde. Après normalisation à l'aide d'un miroir parfait, on obtient la réflectivité de la cavité optique en fonction de la longueur d'onde. Cette mesure permet de juger de la qualité de la cavité optique ainsi que de son mode de résonance (*i.e.* de la longueur d'onde pour laquelle l'extraction de l'émission sera maximale).

La réflectivité de l'OLED « tout évaporée » est mesurée en fonction de la longueur d'onde et comparée aux données calculées par le logiciel de simulation Setfos® et au spectre d'émission de l'Ir(mppy)₃ (Figure 4.19). On peut remarquer que la mesure expérimentale indique une cavité optique présentant une réflectance inférieure à 0,5 entre 508 nm et 580 nm et un minimum à 536 nm. Cette mesure présente un décalage de 4 nm par rapport aux données théoriques, prévoyant une réflectance inférieure à 0,5 entre 503 et 582 nm et un minimum à 532 nm. La cavité mesurée est donc adaptée au spectre d'émission du complexe d'iridium utilisé, dont la longueur d'onde d'émission maximale est de 507 nm.

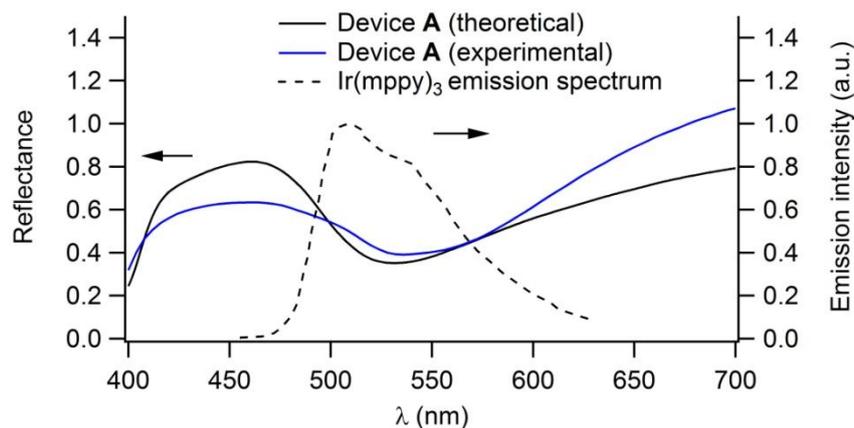


Figure 4.19 : Réflectivité du dispositif **A** (théorique en noir et expérimental en bleu) et spectre d'émission du complexe $\text{Ir}(\text{mppy})_3$ (en pointillés), utilisé en tant qu'émetteur au sein de l'OLED « tout évaporée ».

Les performances de cette structure serviront de points de comparaison pour les OLEDs intégrant une ou plusieurs couche(s) déposée(s) en solution.

4.4.3. OLED avec une couche injectrice de trous (HIL) déposée par voie liquide

Pour cette première réalisation d'une OLED hybride (incorporant à la fois des couches minces déposées par voie liquide et des couches minces évaporées), la couche injectrice de trous du système « tout évaporé » (composée de STTB dopé avec 1 % de F4TCNQ) est remplacée par un film de PEDOT-PSS d'environ 40 nm d'épaisseur (structure **B**). Elle est déposée à la tournette à partir d'une solution aqueuse commerciale après traitement du substrat sous plasma d'argon (60s). Les zones de contact sont nettoyées avant d'effectuer un recuit pour éliminer le solvant résiduel. Le substrat recouvert de PEDOT-PSS est alors transféré dans le bâti d'évaporation sous vide afin de déposer successivement les autres couches organiques de l'empilement (de la couche transportrice de trous à la couche d'encapsulation). Les résultats obtenus pour ce dispositif sont comparés à ceux de la référence (Figure 4.20).

On remarque que le courant de fuite de la structure **B** est plus élevé de 3 ordres de grandeurs par rapport à celui de la référence (entre 10^{-4} et 10^{-3} mA.cm⁻²). La densité de courant traversant l'empilement est également plus élevée d'un à deux ordres de grandeur lorsque l'OLED est en fonctionnement. Ces courants plus importants entraînent une chute des performances du système malgré une luminance plus élevée pour les tensions inférieures à 7,2 V. Celles-ci sont en effet de 0,5 cd.A⁻¹ et 0,6 lm.W⁻¹ à 9 V, soit 20 fois plus faibles.

Afin d'améliorer les performances, un léger traitement de surface de type UV/O₃ est réalisé sur le film de PEDOT-PSS juste avant le dépôt par évaporation des couches suivantes.

Les mesures réalisées sur ce nouveau dispositif (structure **C**) indiquent qu'un tel traitement a permis de diminuer le courant de fuite d'un ordre de grandeur : celui-ci est maintenant de

l'ordre de 10^{-5} mA.cm⁻². On peut également remarquer que la densité de courant traversant cette OLED hybride est comparable à celle traversant le système de référence pour les tensions comprises entre 2,2 et 3,9 V, voire est même inférieure pour les tensions plus élevées. On a donc une diminution de la conductivité électrique du système par rapport à la structure **A**.

La luminance du dispositif **C** est toutefois plus faible que celle du système de référence à tension identique : à 10 V, la luminance est de 500 cd.m⁻² contre 1500 cd.m⁻² environ pour l'OLED de référence. Toutefois, étant donnée la très faible densité de courant utilisée, les efficacités atteignent 27,3 cd.A⁻¹ et 23,8 lm.W⁻¹, soit des performances 2,5 fois plus élevées que celles de la référence et 12 fois plus élevées que celles de l'OLED obtenue sans traitement UV/O₃ de la couche mince de PEDOT-PSS.

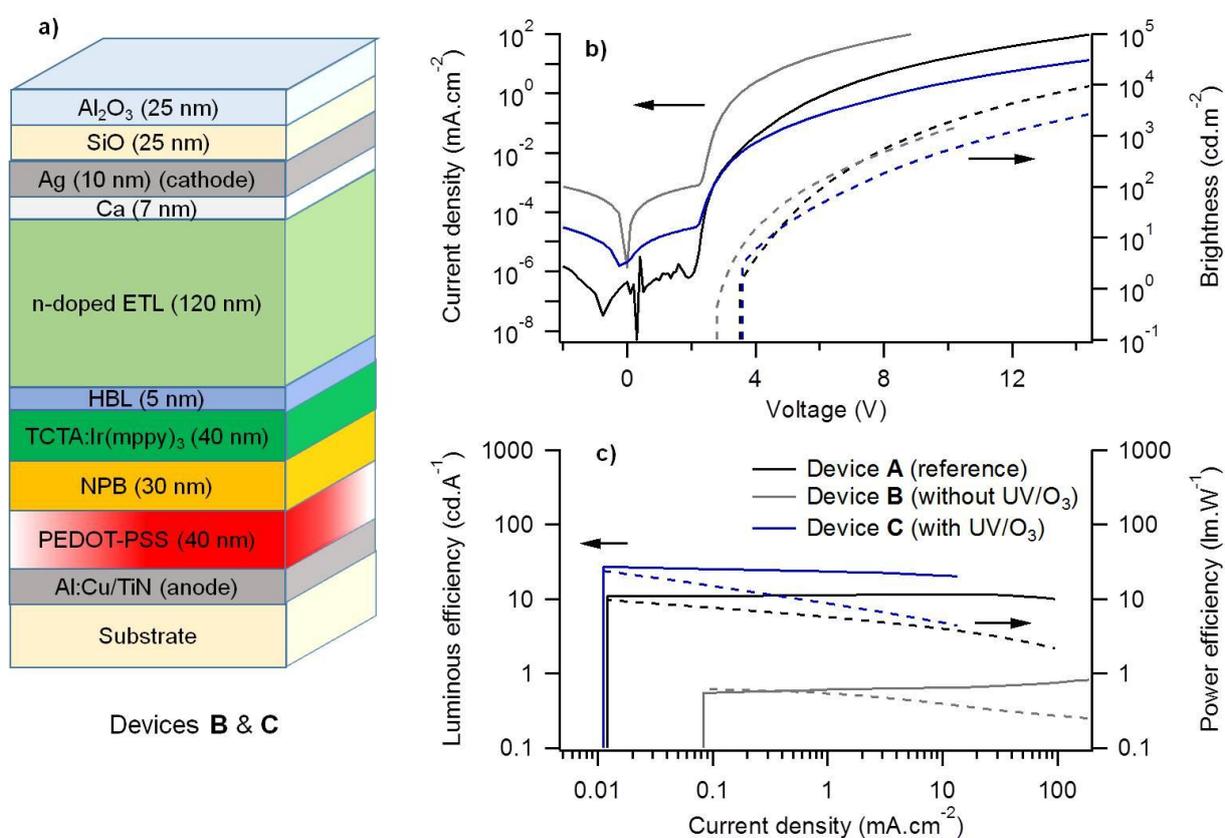


Figure 4.20 : **a)** Structure de l'OLED dont la première couche mince est réalisée à la tournette. **b)** Evolution de la densité de courant (trait plein) et de la luminance (trait en pointillé) en fonction du potentiel appliqué. **c)** Evolution de l'efficacité en courant (trait plein) et de l'efficacité lumineuse (trait en pointillé) en fonction de la densité de courant. Les courbes noires correspondent aux performances de l'OLED de référence (structure **A**), les courbes grises à celles de l'OLED réalisée sans traitement supplémentaire (structure **B**), et les courbes bleues à celles de l'OLED dont la couche de PEDOT-PSS a subi un traitement UV/O₃ supplémentaire (structure **C**).

L'émission de ces systèmes comportant une couche déposée en solution (Figure 4.21) est également uniforme malgré la présence de quelques comètes. Ces défauts sont provoqués par la

présence de particules sur le substrat lors du dépôt de la couche de PEDOT-PSS à la tournette. On peut également noter une contamination particulaire plus importante sous la forme de points noirs, provoquée par un nombre d'étapes manuelles plus important (dépôt à la tournette, nettoyage des contacts, transfert dans le bâti d'évaporation, etc...).

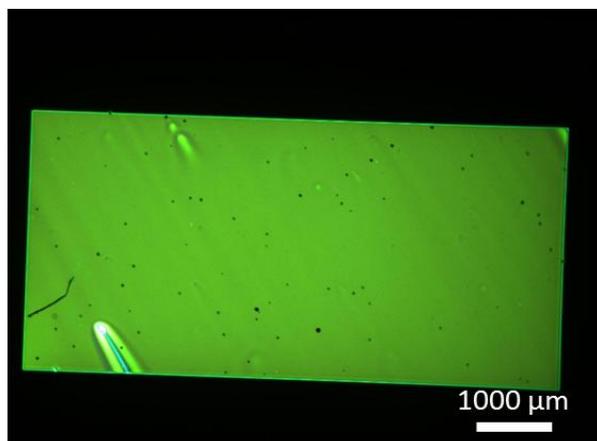


Figure 4.21 : Image au microscope optique (grossissement 2,5×) d'une OLED en fonctionnement (200 cd.m⁻²) dont la couche injectrice de trous est déposée à la tournette.

Les réflectivités de ces OLEDs ont également été mesurées afin d'évaluer l'adéquation de la cavité optique obtenue avec le spectre d'émission générée (Figure 4.22). Contrairement à ce qui a été envisagé par les calculs théoriques, la cavité optique du dispositif **B** est décalée vers de plus hautes longueurs d'onde : celle-ci présente une réflectance inférieure à 0,5 entre 552 et 628 nm et un minimum à 588 nm. Il semblerait donc que l'épaisseur de la couche de PEDOT-PSS déposée à la tournette présente une épaisseur beaucoup plus importante que prévue. En effet, les conditions d'étalement ont été mises au point sur de simples substrats en silicium. Les dispositifs sont quant à eux réalisés sur des substrats beaucoup plus complexes, présentant de nombreux matériaux (silicium, aluminium, résine isolante,...) et reliefs en surface, qui influencent grandement l'épaisseur finale du dépôt réalisé à la tournette. La cavité optique n'est donc plus adaptée à l'émission du complexe d'iridium utilisé, ce qui permet d'expliquer en partie les très faibles rendements lumineux du dispositif **B**.

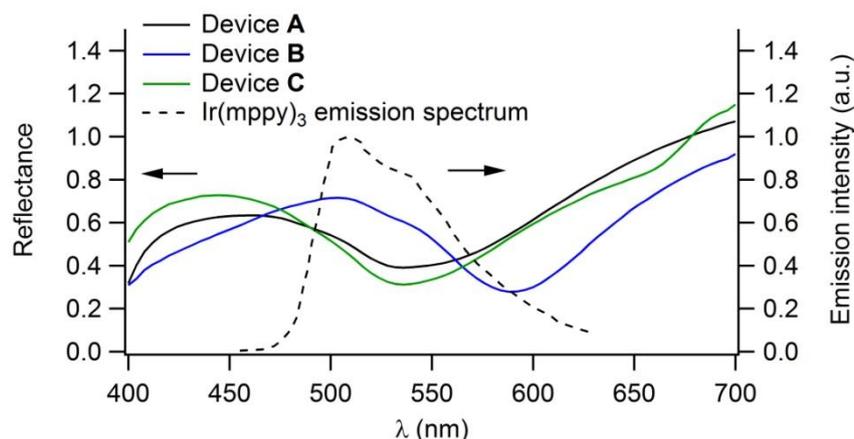


Figure 4.22 : Réflectivité des dispositifs **A** (en noir), **B** (en bleu), **C** (en vert) et spectre d'émission du complexe Ir(mppy)₃ (utilisé en tant qu'émetteur au sein de ces OLEDs).

La cavité optique du dispositif **C** présente en revanche une émission dans la même gamme de longueurs d'onde que celle du dispositif **A** : sa réflectance est inférieure à 0,5 entre 500 et 584 nm avec un minimum à 536 nm, en adéquation avec le spectre d'émission de l'émetteur. Il y a bien un phénomène de décapage du film organique lors du traitement UV/O₃, qui diminue l'épaisseur de la couche de PEDOT-PSS. Ceci permet ainsi de diminuer la cavité optique de l'OLED réalisée et d'améliorer l'extraction de la lumière émise par le dispositif.

L'augmentation des performances observées pour le dispositif **C** par rapport à l'OLED **B** résulte donc à la fois d'une diminution des courants de fuites ayant lieu au niveau de la couche de PEDOT-PSS et d'une réduction de la cavité optique du système, conduisant à une meilleure extraction de la lumière émise.

4.4.4. OLED avec une couche injectrice de trous (HIL) et une couche transportrice de trous (HTL) déposées par voie liquide

Suite au succès des tests précédents, une OLED incorporant deux couches organiques déposées par voie liquide est réalisée (structure **D**). Après un traitement du substrat au plasma argon (60 s), un film de PEDOT-PSS est déposé à la tournette selon le même procédé qu'auparavant. Les contacts sont nettoyés avant d'éliminer le solvant résiduel par recuit et d'effectuer un rapide traitement UV/O₃. Le film de QUPD (dopé avec 4 % en masse d'OPPI) est déposé par impression jet d'encre en utilisant les paramètres optimisés présentés à la section 4.3.2. Le substrat est ensuite transféré sous boîte à gants et exposé à un rayonnement UV ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$; 500 mJ.cm^{-2} ; 100 mW.cm^{-2}). Le substrat est alors porté à 100 °C pendant 20 min afin d'atteindre un taux de réticulation maximal du matériau. Les couches suivantes sont déposées par évaporation sous vide. Les performances mesurées sont présentées sur la figure 4.23.

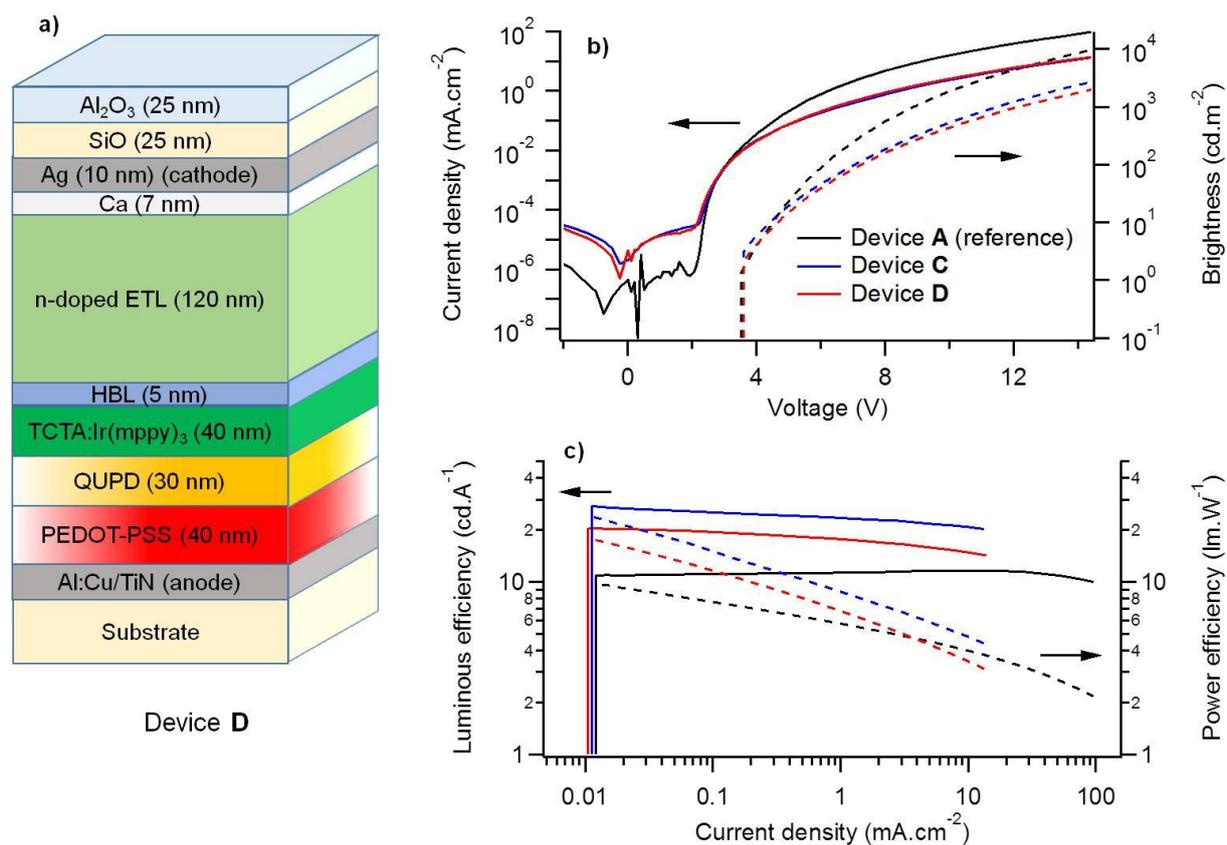


Figure 4.23 : **a)** Structure de l'OLED réalisée. Les couches représentées en dégradés de couleurs ont été déposées par voie liquide. **b)** Evolution de la densité de courant (trait plein) et de la luminance (trait en pointillé) de ce dispositif en fonction de la différence de potentiel appliquée. **c)** Evolution de l'efficacité en courant (trait plein) et de l'efficacité lumineuse (trait en pointillé) en fonction de la densité de courant traversant ce dispositif. Les courbes noires correspondent à l'OLED de référence (structure A), les courbes bleues correspondent à celles de l'OLED dont la couche de PEDOT-PSS a subi un traitement UV/O₃ supplémentaire (structure C), et les courbes rouges à celles de l'OLED hybride dont la structure est présentée ci-dessus (structure D).

On remarque que la courbe courant-tension est très fortement similaire à celle mesurée pour les systèmes incorporant une seule couche déposée par voie liquide (structure C). La densité de courant est toutefois légèrement plus élevée (3 mA.cm⁻² contre 2,8 mA.cm⁻² à 10 V) et la tension de seuil est très légèrement inférieure (2,1 V contre 2,2 V pour la structure C). La densité de courant reste toutefois très inférieure à celle mesurée pour l'OLED de référence A (19 mA.cm⁻² à 10V). La luminance est également plus faible : à 10 V, elle est d'environ 360 cd.cm⁻² dans le cas présent contre 500 cd.cm⁻² pour la structure C et 1500 cd.m⁻² pour la référence A. Ceci a pour conséquences des performances légèrement plus faibles que précédemment (20,4 cd.A⁻¹ et 17,8 lm.W⁻¹), bien que toujours 2 fois plus élevées que celles de la structure A.

Bien que le film de QUPD déposé soit globalement uniforme, les imperfections sous forme de lignes horizontales et résultantes du dépôt par jet d'encre sont toujours visibles (figure 4.24). Toutefois, leurs dimensions sont très faibles (leur largeur ne dépasse pas 10 μm) et difficiles à observer à l'œil nu, particulièrement à haute luminance. Une légère contamination particulière est également visible.

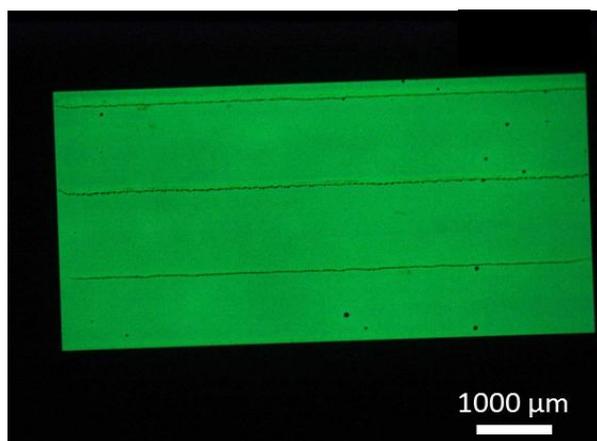


Figure 4.24 : Image au microscope optique (grossissement 2,5×) d'une OLED en fonctionnement (100 cd.m^{-2}) dont les deux premières couches sont déposées par voie liquide (dont la couche transportrice de trous, déposée par jet d'encre).

La réflectivité de ce dispositif a également été mesurée (Figure 4.25). La cavité optique mesurée présente une réflectance inférieure à 0,5 entre 456 et 540 nm et un minimum à 492 nm. Ces valeurs sont décalées de 10 nm par rapport aux données théoriques, prévoyant une réflectance inférieure à 0,5 entre 473 et 553 nm avec un minimum à 502 nm. Ce décalage de la cavité optique vers le bleu peut s'expliquer cette fois-ci par une épaisseur de la couche de QUPD plus faible qu'attendu. La cavité optique de ce dispositif est donc légèrement décalée par rapport à l'émission du complexe d'iridium, et l'extraction de la lumière est donc légèrement moins efficace que sur le dispositif C.

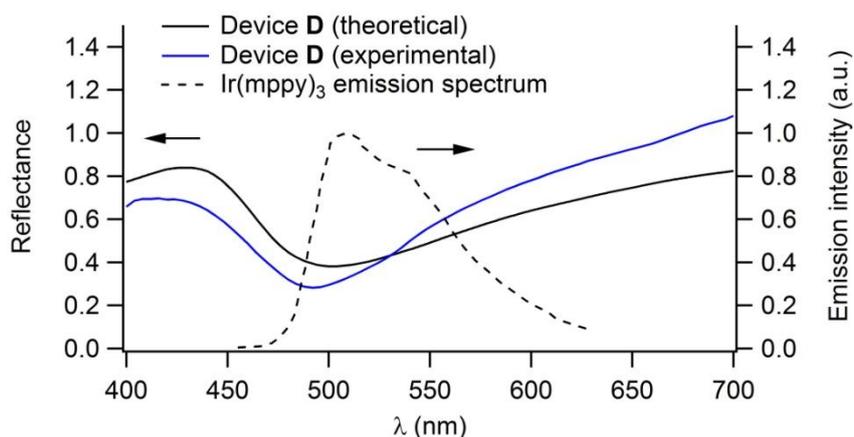


Figure 4.25 : Réflectivité du dispositif D (théorique en noir et expérimental en bleu) et spectre d'émission du complexe Ir(mppy)_3 , utilisé en tant qu'émetteur au sein de cette OLED.

La couche de QUPD déposée par impression jet d'encre et photopolymérisée semble donc avoir des propriétés électriques équivalentes à celles de la couche de NPB évaporée qu'elle substitue. En effet, la littérature indique des niveaux énergétiques pour les orbitales HOMO relativement

proches pour ces deux composés (-5,0 eV pour le NPB et -5,15 eV pour le QUPD), des conductivités électriques très proches (autour de 1.10^{-4} S.cm⁻¹ et $9,32.10^{-5}$ S.cm⁻¹ respectivement) ainsi que des mobilités de trous du même ordre de grandeur ($1.63.10^{-5}$ cm².V⁻¹.s⁻¹ et $4,18.10^{-6}$ cm².V⁻¹.s⁻¹ respectivement) ²¹⁷⁻²¹⁹. La diminution de la luminance observée peut être attribuée au décalage de la cavité optique vers le bleu, elle-même due à une épaisseur de la couche de QUPD plus faible que prévu. Ceci a pour conséquence une extraction de la lumière émise moins efficace que dans le cas du dispositif C.

4.4.5. OLED *top-emission* incorporant les composés de troisième génération

Suite à l'évaluation des performances de ces deux premières couches, les matériaux émissifs photopolymérisable synthétisés lors du chapitre 2 peuvent maintenant être incorporés dans des structures OLEDs. Pour cela, deux structures sont réalisées : la première possède une couche émissive constituée de **f-vin-Acr** photopolymérisé (structure **E**) et la seconde possède une couche de **f-CHO-Acr** photopolymérisé (structure **F**). Les conditions d'impression par jet d'encre sont celles présentées à la fin de la section 4.3.3. Une fois ces dépôts réalisés, le substrat est transféré sous boîte à gants et les films photoréticulés sous rayonnement UV ($\lambda_{exc} = 365$ nm ; 100 mW.cm⁻² ; 1 J.cm⁻² pour **f-CHO-Acr** et 6 J.cm⁻² pour **f-vin-Acr**). Les films sont ensuite développés au toluène puis séchés par un recuit à 100 °C pendant 20 minutes. Le substrat est finalement transféré dans le bâti d'évaporation pour le dépôt des autres couches par évaporation sous vide.

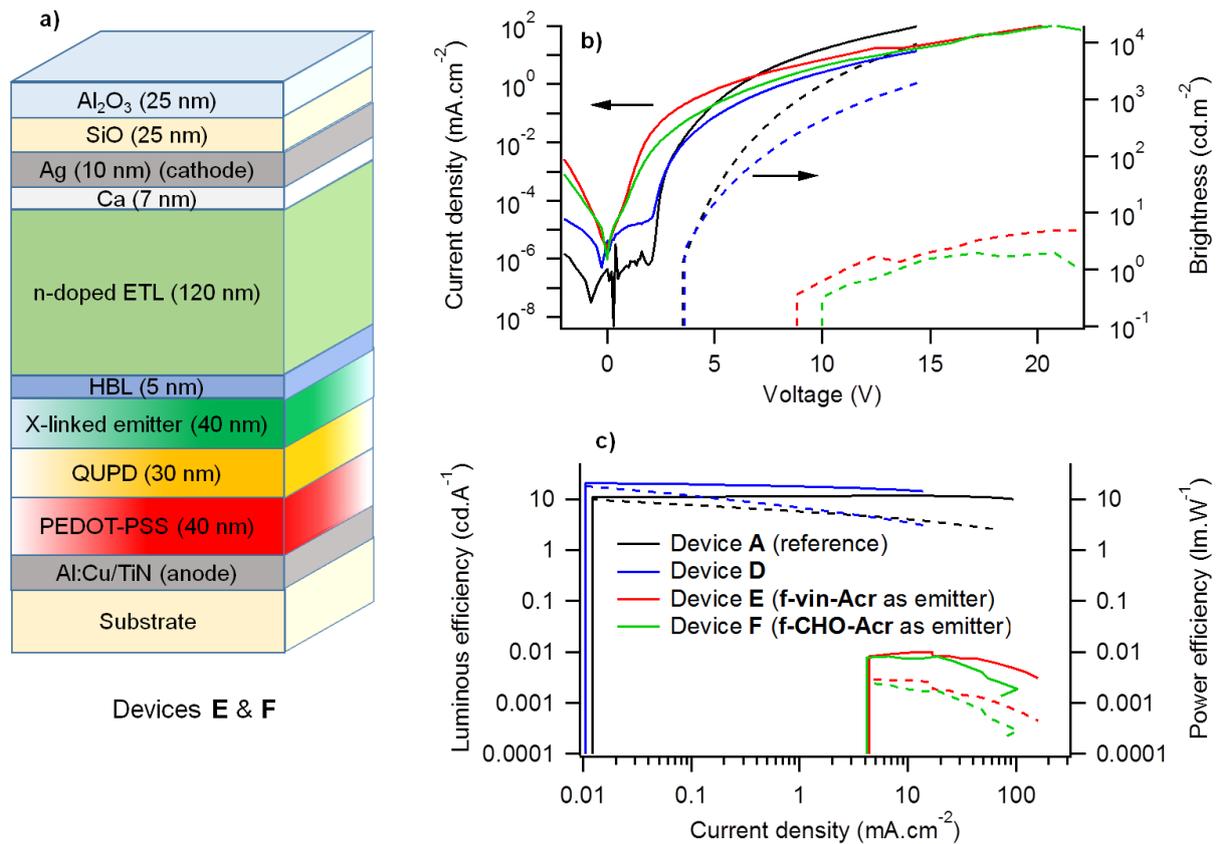


Figure 4.26 : **a)** Structure de l'OLED réalisée. Les couches représentées en dégradés de couleurs ont été déposées par voie liquide (le PEDOT-PSS à la tournette ; le QUPD et la couche émissive par impression jet d'encre). **b)** Evolution de la densité de courant (trait plein) et de la luminance (trait en pointillé) en fonction de la tension appliquée. **c)** Evolution de l'efficacité en courant (trait plein) et de l'efficacité lumineuse (trait en pointillé) en fonction de la densité de courant traversant le dispositif. Les courbes noires correspondent à l'OLED de référence (A), les courbes bleues à celles de l'OLED hybride dont la structure est présentée ci-dessus (structure D), les courbes rouges correspondent à l'OLED utilisant de **f-vin-Acr** en tant que matériau émissif (structure E) et les courbes vertes correspondent à l'OLED utilisant le **f-CHO-Acr** en tant que matériau émissif (structure F).

On peut remarquer que les performances obtenues avec ces nouveaux émetteurs sont très inférieures à celles de l'OLED de référence (A). On constate principalement une luminance très faible (ne dépassant pas 5 cd.m^{-2} pour ces nouveaux systèmes alors que l'OLED de référence dépasse les 1500 cd.m^{-2} pour des tensions supérieures à 10 V) et des courants de fuite très importants. Ceux-ci sont élevés au point de rendre impossible l'observation d'une tension de seuil. Ces défauts ont pour conséquences des efficacités électriques et énergétiques de trois ordres de grandeurs inférieures à ce qui avait été observé pour la structure A. Ces défauts résultent en partie de la technique de dépôt utilisée. En effet, même si le dépôt du composé émetteur a été optimisé, l'uniformité du film obtenu laisse fortement à désirer (Figure 4.27).

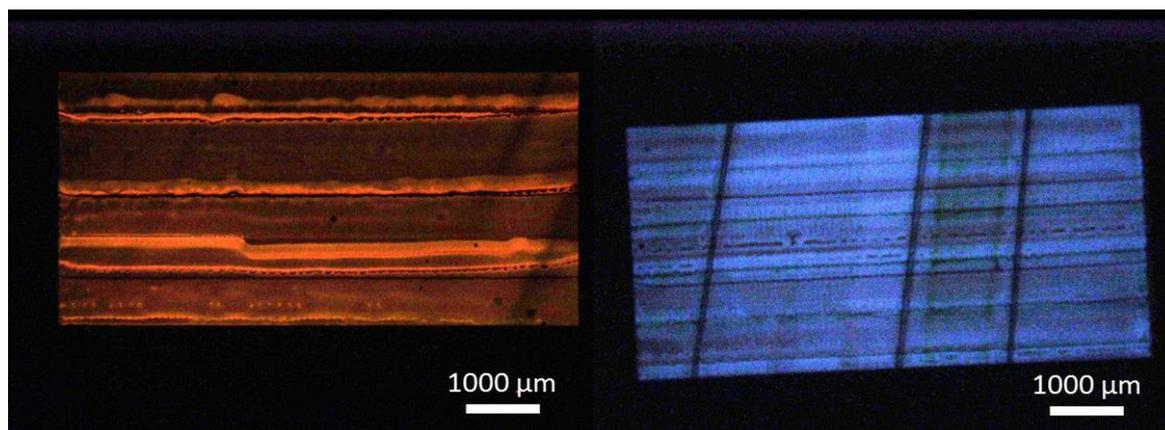


Figure 4.27 : Images au microscope optique (grossissement 2,5×) d'OLEDs en fonctionnement ($< 10 \text{ cd.m}^{-2}$) dont la couche émissive est réalisée avec un composé de troisième génération photopolymérisé (**f-vin-Acr** à gauche et **f-CHO-Acr** à droite).

Les mesures de réflectivité de ces dispositifs (Figure 4.28) mettent en évidence une cavité optique fortement décalée vers le bleu. Ceci est imputable à une épaisseur de la couche émissive très inférieure à celle déposée pour les dispositifs précédents. Cette inadéquation de la dimension de la cavité optique avec les spectres d'émission des composés est responsable d'une très faible extraction de la lumière émise, ce qui diminue davantage les performances optiques de ces dispositifs.

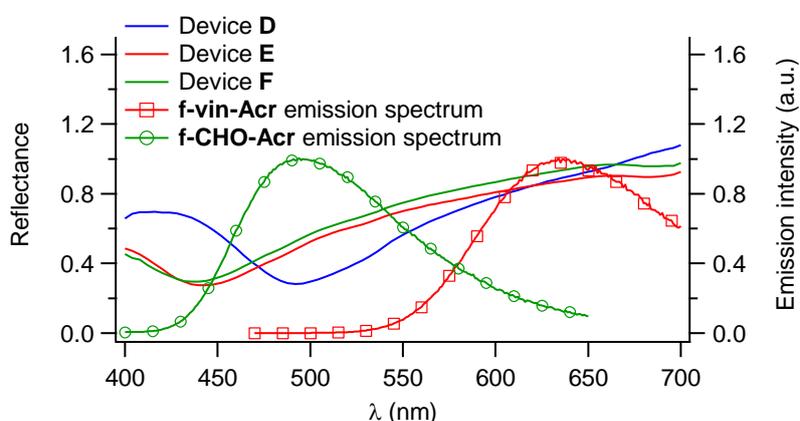


Figure 4.28 : Réflectivité des dispositifs **D** (en bleu), **E** (en rouge), **F** (en vert) et spectres d'émission des composés **f-vin-Acr** (carrés rouge) et **f-CHO-Acr** (ronds vert), utilisés en tant qu'émetteurs au sein de ces OLEDs.

Le dépôt des couches émissives par impression jet d'encre n'est donc pas totalement optimisé (autant au niveau de la régularité que de l'épaisseur des films obtenus) et pourrait faire l'objet de travaux supplémentaires. La problématique du dépôt en couche mince est en effet complexe et dépend de nombreux paramètres (nature des solvants utilisés, vitesse de séchage de l'encre,

nature et caractéristiques du substrat utilisé, etc...) dont l'étude plus approfondie n'a pu être réalisée par manque de temps.

4.4.6. OLED *bottom-emission* incorporant les composés de troisième génération

Suite à la réalisation de ces OLEDs en *top-emission*, des structures multi-couches ont également été réalisées sur des substrats en verre/ITO. Il s'agit cette fois-ci d'évaluer les performances obtenues sur des structures *bottom-emission*, s'affranchissant des contraintes de la cavité optique de Fabry-Perrot.

Pour cela, la structure des OLEDs précédentes est conservée et adaptée à une architecture *bottom-emission*. L'épaisseur de la couche transportrice d'électrons est diminuée à une valeur raisonnable (la taille de la cavité optique n'ayant que peu d'influence sur les performances), l'épaisseur de la couche d'argent est augmentée à 100 nm afin d'opacifier la cathode, et la couche de calcium, devenue inutile, est supprimée.

Les couches émissives sont toujours constituées de **f-vin-Acr** photopolymérisé (structure **G**) ou de **f-CHO-Acr** photopolymérisé (structure **H**) et déposées par impression jet d'encre.

L'utilisation d'un composé de seconde génération (**Carb-Meth**) en tant que dopant afin d'améliorer les performances électriques de la couche émissive est également testée (structure **I**). Ce dernier composé devrait permettre d'améliorer le transport des charges électriques tout en polymérisant avec les composés de troisième génération lors de l'exposition UV. Les performances électriques et lumineuses de ces différents systèmes sont présentées sur la figure 4.29.

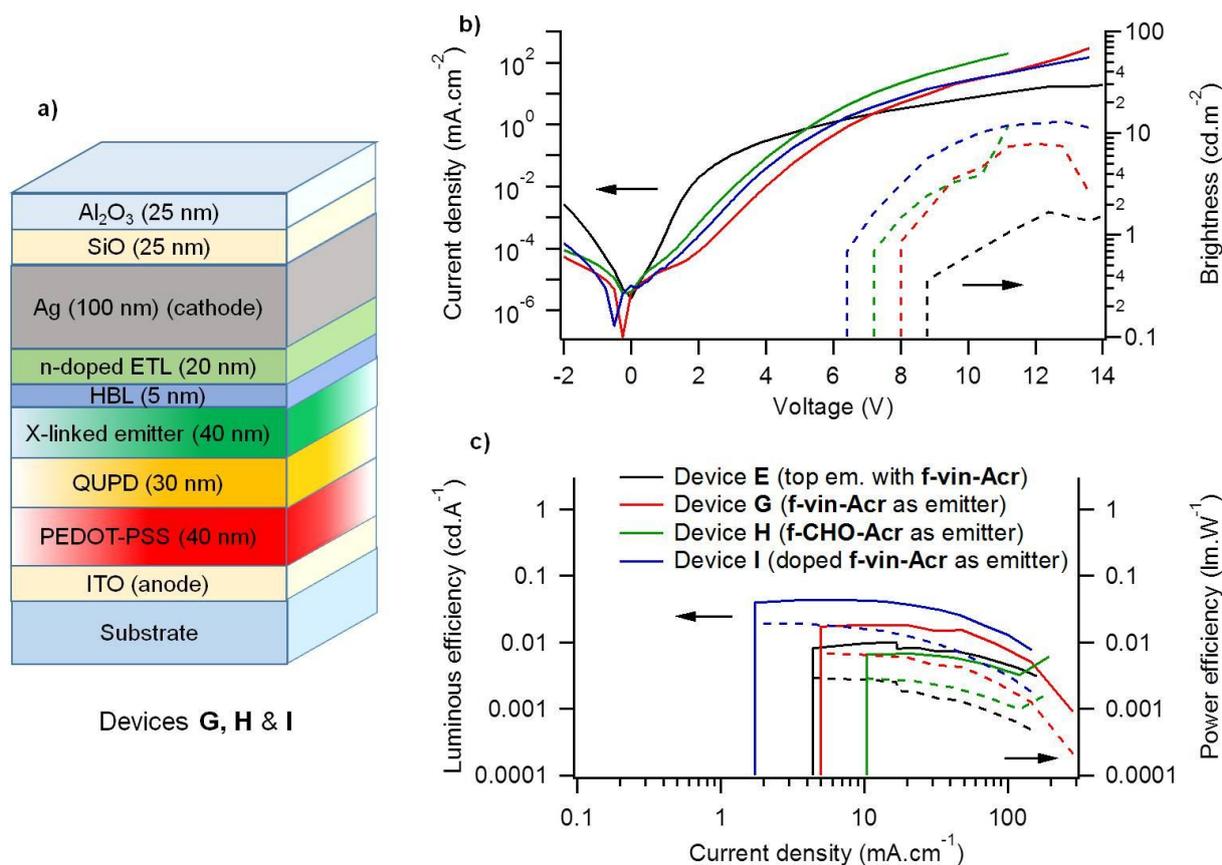


Figure 4.29: **a)** Structure générale des OLEDs *bottom-emission* réalisées. Les couches représentées en dégradé de couleurs ont été déposées par voie liquide (le PEDOT-PSS à la tournette ; le QUPD et la couche émissive par impression jet d'encre). **b)** Evolution de la densité de courant (traits plein) et de la luminance (trait pointillé) en fonction de la tension appliquée. **c)** Evolution de l'efficacité en courant (trait plein) et de l'efficacité lumineuse (trait pointillé) en fonction de la densité de courant traversant le dispositif. Les courbes noires correspondent à l'OLED *top-emission* intégrant le composé **f-vin-Acr** en tant qu'émetteur (structure **E**), les courbes rouges correspondent à l'OLED *bottom-emission* avec un film de **f-vin-Acr** réticulé (structure **G**), les courbes vertes à l'OLED *bottom-emission* avec un film de **f-CHO-Acr** réticulé (structure **H**), et les courbes bleues à l'OLED *bottom-emission* possédant un film de **f-vin-Acr** réticulé et dopé avec 10% mol. de **Carb-meth** (structure **I**).

Au niveau des courbes courant-tension, on peut remarquer que les courants de fuite des structures **G-H-I** sont plus faibles que ceux observés précédemment pour les OLEDs incorporant les composés de troisième génération déposés par impression jet d'encre (structure **E** et **F**) (de l'ordre de 10^{-4} mA.cm $^{-2}$ contre 10^{-2} mA.cm $^{-2}$ précédemment). Ceci est probablement dû à la diminution de l'épaisseur de la structure ou à la diminution de la surface active (les OLEDs réalisées ici ont une surface de 0,102 cm 2 contre 0,44 cm 2 pour les OLEDs *top-emission*). Les courants de fuite étant plus faibles que précédemment, il est alors possible d'observer une tension de coupure dans le cas de l'OLED **G**, qui reste difficile à évaluer pour les deux autres dispositifs **H** et **I**. Elle est d'environ 1,8 V, soit très légèrement inférieure à celle mesurée pour l'OLED **A** (2,1 V). On peut également noter que le dispositif incorporant un film de **f-CHO-Acr** (structure **H**) est celui possédant la plus grande densité de courant. Il est intéressant de

constater que le dispositif comportant une couche émissive dopée (**I**) avec une molécule plus électro-donneuse laisse passer plus de courant que son homologue sans dopage, comme initialement envisagé.

Les luminances sont également plus élevées que celles mesurées sur les dispositifs *top-emission* : les systèmes sans dopage présentent des luminances atteignant 8 et 4 cd.m^{-2} pour les dispositifs **G** et **H** respectivement contre 5 et 2 cd.m^{-2} pour les systèmes *top-emission* correspondant. Quant à l'OLED possédant un film dopé (**I**), la luminance atteint 13 cd.m^{-2} , mettant en lumière l'augmentation des performances dues à l'ajout de composés de seconde génération à la couche émissive.

Ces performances améliorées sont également mises en évidence sur le graphique des efficacités électriques et énergétiques (Figure 4.29). Alors que les performances de l'OLED **H** ($7.10^{-3} \text{ cd.A}^{-1}$ et $3.10^{-3} \text{ lm.W}^{-1}$) sont relativement proches de celles mesurées sur les systèmes *top-emission* ($8.10^{-3} \text{ cd.A}^{-1}$, $2,5.10^{-3} \text{ lm.w}^{-1}$), celles de l'OLED **G** ($2.10^{-2} \text{ cd.A}^{-1}$ et $7.10^{-3} \text{ lm.W}^{-1}$) sont deux fois plus élevées que celles mesurées précédemment ($10^{-2} \text{ cd.A}^{-1}$ et $3.10^{-3} \text{ lm.W}^{-1}$). Ceci est principalement provoqué par la perte des propriétés de cavité optique du système. En effet, dans le cas des architectures *top-emission* précédemment étudiées, la cavité optique avait été optimisée pour les composés émettant dans le vert. Cette dernière n'était par conséquent pas adaptée aux composés émettant dans le rouge comme **f-vin-Acr**, d'où une perte plus importante de l'émission pour ce dernier.

Quant à l'OLED possédant un film de **f-vin-Acr** dopé avec un composé de seconde génération en tant que couche émissive (structure **I**), elle présente des performances de plus de deux supérieures à celles de l'OLED équivalente sans dopant ($4,4.10^{-2} \text{ cd.A}^{-1}$ et $2.10^{-2} \text{ lm.W}^{-1}$).

Bien que l'utilisation d'une architecture *bottom-emission* et le dopage des couches émissives par un composé de seconde génération permettent de doubler les performances des OLEDs obtenues avec les émetteurs rouges, celles-ci demeurent encore très faibles (inférieures à $0,1 \text{ cd.A}^{-1}$). La principale cause de ces très faibles valeurs provient du manque de régularité du dépôt par impression jet d'encre de la couche émissive. Il a en effet été impossible jusqu'à présent d'obtenir des résultats similaires à ce qui a pu être réalisé avec le QUPD.

4.4.7. OLED *bottom-emission* incorporant les composés de troisième génération déposés par spin-coating

Afin d'évaluer les performances de ces matériaux en s'affranchissant des problèmes de dépôt, des OLEDs sont réalisées à la tournette et sur de petits substrats au sein du laboratoire LPICM de l'école polytechnique en collaboration avec Lionel Derue et Bernard Geffroy. La structure type de ces OLEDs *bottom-emission* ainsi que les performances obtenues sont présentées sur la figure 4.30. Les données des OLEDs précédemment réalisées sont également représentées à des fins de comparaison.

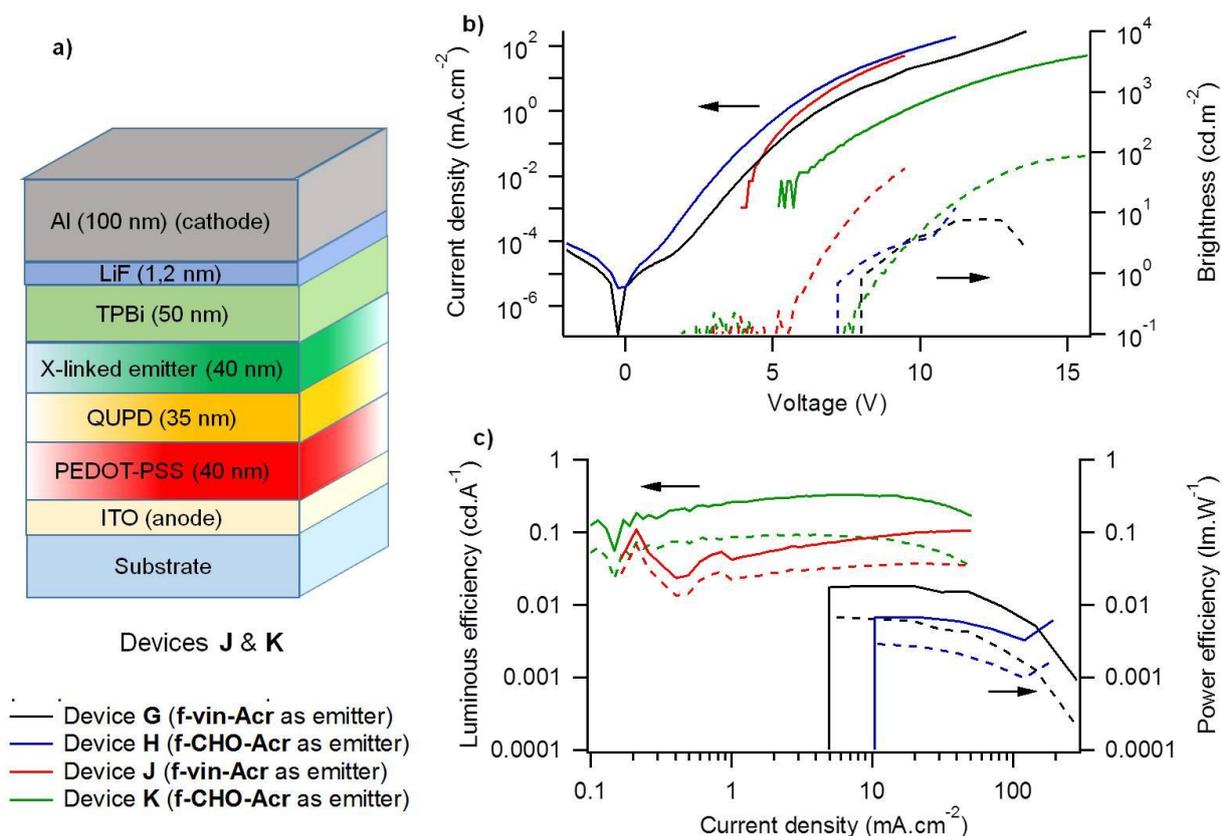


Figure 4.30 : **a)** Structure générale des OLEDs *bottom-emission* réalisées au laboratoire LPICM. Les couches représentées en dégradé de couleurs ont été déposées à la tournette. **b)** Evolution de la densité de courant (trait plein) et de la luminance (trait pointillé) en fonction de la tension appliquée. **c)** Evolution de l'efficacité en courant (trait plein) et de l'efficacité lumineuse (trait pointillé) en fonction de la densité de courant traversant le dispositif. Les courbes noires correspondent à l'OLED *bottom-emission* précédemment réalisée avec un film de **f-vin-Acr** en tant qu'émetteur (structure **G**), les courbes bleues correspondent à l'OLED *bottom-emission* précédemment réalisée avec un film de **f-CHO-Acr** réticulé (structure **H**), les courbes rouges à l'OLED *bottom-emission* réalisée au laboratoire LPICM avec un film de **f-vin-Acr** réticulé (structure **J**), et les courbes vertes à l'OLED *bottom-emission* réalisée au laboratoire LPICM avec un film de **f-CHO-Acr** réticulé (structure **K**).

La structure du dispositif est très différente de celles présentées précédemment : ici, les couches bloqueuses de trous et transportrice d'électrons sont remplacées par une unique couche de TPBi et la cathode est constituée d'une très fine couche de fluorure de lithium et d'un film d'aluminium. La couche injectrice de trous (en PEDOT-PSS) est réalisée à la tournette comme précédemment. Les couches transportrices de trous et émissives sont également déposées à la tournette avant d'être photopolymérisées. Deux dispositifs ont été réalisés : le premier incorporant le **f-vin-Acr** en tant qu'émetteur (dispositif **J**) et le second possédant une couche émissive de **f-CHO-Acr** (dispositif **K**).

On peut remarquer pour le dispositif **K** que les densités de courant mesurées sont beaucoup plus faibles que dans le cas de l'OLED **H** (utilisant le même émetteur) : à 10 V, la densité de courant est de seulement $0,21 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ contre $22 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ précédemment. Cette observation n'est pas

vraie pour le dispositif **J**, qui présente un courant légèrement plus élevé que celui de la structure homologue **G** (14 mA.cm⁻² contre 5,0 mA.cm⁻² à 8 V).

La luminance du dispositif **J** est également la plus élevée des 4, avec un maximum de 54 cd.m⁻² à 9,5 V. Les valeurs de luminance du dispositif **K** sont inférieures d'un ordre de grandeur par rapport à celles de l'OLED **J**, mais présente la même allure. Toutefois, la densité de courant qui traverse ce dispositif étant plus faible, il est possible d'atteindre une luminance équivalente à celle de l'OLED **J**, mais à des tensions plus élevées (85 cd.m⁻² pour 15,5 V).

On peut également noter que les efficacités en courant et lumineuse sont beaucoup plus élevées pour ces deux nouveaux dispositifs que celles des OLEDs *bottom-emission* précédemment évaluées : on atteint 0,3 cd.A⁻¹ (0,1 lm.W⁻¹) à 7 mA.cm⁻² pour l'OLED **K** et 0,1 cd.A⁻¹ (0,034 lm.W⁻¹) à 50 mA.cm⁻² pour l'OLED **J**. Les dispositifs **G** et **H** incorporant une couche émissive déposée par jet d'encre présentent des performances ne dépassant pas 0,02 cd.A⁻¹ (0,007 lm.W⁻¹), à l'exception du système **I** qui possède une couche émissive dopée avec un composé de seconde génération et affiche une performance maximale de 0,044 cd.A⁻¹ à 2 mA.cm⁻².

4.4.8. Synthèse des résultats

Les performances des différentes OLEDs obtenues sont représentées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 4.1 : Récapitulatif des valeurs mesurées pour chaque OLED réalisée.

Structure	E_{seuil} (V)	J (mA.cm ⁻²) ^a	L (cd.m ⁻²) ^a	Efficacité électrique (cd.A ⁻¹)	Efficacité lumineuse (lm.W ⁻¹)	
Références TCTA:Ir(mppy) ₃	A	2,1	12,8	1 500	11,6	9,7
	B	2,2	141,7	115	0,5	0,6
	C	2,2	2,8	500	27,3	23,8
	D	2,1	3	360	20,4	17,8
<i>top-emission</i> 3 ^e génération (imprimé)	E	n.a.	6,95	0,63	0,01	0,003
	F	n.a.	4,15	0,32	0,008	0,002
<i>bottom-emission</i> 3 ^e génération (imprimé)	G	1,8	30	4,6	0,018	0,007
	H	n.a.	120	3,9	0,006	0,003
	I	n.a.	22	10,3	0,04	0,02
<i>bottom-emission</i> 3 ^e génération (spin-coaté)	J	n.a.	0,21	54	0,1	0,03
	K	n.a.	14	5,2	0,3	0,1

^a : Valeurs à 10 V.

Dans un premier temps, l'utilisation de PEDOT-PSS déposé à la tournette en tant que couche injectrice de trous (structure **B**) a provoqué une chute des performances, principalement due à une épaisseur de cette couche plus importante qu'initialement prévu.

Un traitement UV/O₃ a cependant permis de réduire cette épaisseur (structure **C**) et par conséquent d'améliorer les performances d'un facteur 50 par optimisation de la cavité optique par rapport à l'émission du complexe Ir(mppy)₃ et par diminution des courants de fuite.

L'incorporation d'un transporteur de trous photopolymérisable déposé par jet-d'encre (structure **D**) a eu une influence minime sur les caractéristiques électrique du dispositif obtenu. Une perte d'environ 25 % de la luminance peut néanmoins être observée, due à un décalage de la cavité optique vers de plus courtes longueurs d'onde, trahissant une épaisseur de la couche transportrice de trous plus faible qu'attendu.

La faible régularité des couches émissives déposées par jet d'encre (dispositifs **E** et **F**) due à des conditions non optimisées permet d'expliquer les très faibles efficacités électriques et lumineuses mesurées ainsi que les très importants courants de fuite. Les épaisseurs des films obtenus étaient également mal contrôlées, entraînant un important décalage de la cavité optique et donc une mauvaise extraction de la lumière émise.

Le passage à une structure *bottom-emission* (dispositifs **G** et **H**) dans le but de s'affranchir des problèmes de cavité optique a permis de doubler les performances dans le cas où la couche émissive est réalisée à partir de **f-vin-Acr** (dispositif **G**). Aucune augmentation significative des performances n'a toutefois pu être observée dans le cas d'une OLED réalisée avec une couche émissive en **f-CHO-Acr** (dispositif **H**).

Le dispositif **I**, possédant un film mince de **f-vin-Acr** dopé avec un composé de seconde génération (possédant des fonctions carbazolyles) s'est révélé être deux fois plus lumineux que les précédents.

4.5. Conclusion

De nouvelles molécules émissives photopolymérisables ont été utilisées sous forme de couches minces dans des opérations de photolithographie. Elles ont également été intégrées à des systèmes électroluminescents par des techniques de dépôt par voie liquide.

Des opérations de photolithographie ont démontré la fabrication de dépôts multicouches et multicolores insolubles. Les propriétés de structuration en film mince ont également été démontrées. En utilisant un aligneur optique et des masques en chrome à haute définition, il a été possible de réaliser des motifs fluorescents de dimensions sub-micrométriques sous la forme de lignes larges d'environ 600 nm et hautes d'une cinquantaine de nanomètres. Ce type de réalisation peut avoir de nombreuses applications telles que le marquage anti-contrefaçon¹⁹⁹, la fabrication de motifs fluorescent pour faciliter les observations microscopiques^{200,201}, la fabrication et la visualisation de microstructures tridimensionnelles par microscopie confocale²⁰²⁻²⁰⁵, etc...

Les propriétés de photopolymérisation de ces matériaux ont également été exploitées pour concevoir des dispositifs OLEDs par voie liquide. En effet, une fois ces matériaux émissifs déposés en film mince, une insolation sous UV les rend insolubles vis-à-vis des dépôts liquides ultérieurs. Afin d'évaluer les performances de ces nouveaux matériaux émissifs et de valider la preuve de concept d'OLEDs élaborées par voie humide différentes architectures comportant de premières couches organiques déposées par voie liquide ont été fabriquées. Pour cela, les conditions de dépôt des différentes couches ont été optimisées afin d'obtenir des films minces amorphes et suffisamment réguliers pour être intégrés dans des dispositifs électroluminescents.

Afin d'éviter la perte de matériaux à haute valeur ajoutée, inhérente aux dépôts à la tournette, les couches transportrices de trous et émissives ont été déposées par impression jet d'encre, méthode beaucoup plus économe en matériau. Ceci constituait également un défi technique puisque cette technologie est couramment employée pour les dépôts de polymères ou de nanoparticules en suspension^{101,107,220,221}, et demeure très atypique pour les petites molécules^{111,112,222}.

L'optimisation de ces dépôts ainsi que le choix des matériaux utilisés ont conduit à la réalisation d'OLEDs *top-emission* dont les deux premières couches ont été déposées par voie liquide avec des performances atteignant 20,4 cd.A⁻¹ et 17,8 lm.W⁻¹.

L'impression jet d'encre et la photopolymérisation des matériaux de troisième génération en vue de leur intégration en tant que couches émissives dans des dispositifs OLEDs se sont heurtées à des performances faibles du fait du manque de régularité de la couche mince élaborée. Toutefois, l'utilisation d'un composé de seconde génération en tant que dopant au sein de cette couche émissive a eu pour conséquence de doubler les performances du dispositif électroluminescent.

Les performances plus élevées obtenues avec les OLEDs incorporant des couches émissives déposées à la tournette et photopolymérisées (section 4.4.4) augurent la possibilité d'atteindre des performances plus élevées en réalisant à la fois des films minces de meilleure qualité et en explorant les possibilités de dopage de ce film (entres autres par des composés de seconde génération comportant des groupes carbazoles connus pour leurs propriétés d'excellents transporteurs de charge).

Le caractère insoluble de la couche émissive photopolymérisée permet également d'envisager le dépôt d'une couche transportrice d'électrons par voie liquide, sans risque d'altération de la couche émissive ou des couches inférieures. Il est ainsi possible de réaliser un dispositif OLED multicouche dont les matériaux organiques sont déposés par voie liquide.

Conclusion générale

Lors de ces travaux de thèse, trois générations de nouveaux émetteurs photopolymérisables ont été synthétisées selon une approche modulaire. Cette stratégie a permis de minimiser les étapes de synthèse en disposant de précurseurs communs, d'obtenir certains matériaux en quantité de l'ordre du gramme, et d'introduire en toute fin de synthèse les fonctions polymérisables très réactives. Tous les composés se sont révélés stables à l'air et à température ambiante, et aucune polymérisation parasite n'a été observée lors du stockage. L'introduction de substituants encombrants ou aliphatiques (groupes tert-butyles ou chaînes éthylénoxy) et de centres chiraux en proportions racémique a abouti à des matériaux amorphes. Pour certains matériaux, l'existence de températures de transition vitreuse inférieures à la température ambiante leur a conféré un caractère particulièrement filmogène, aboutissant à la fabrication de couches minces de très haute qualité de surface.

Tous les matériaux élaborés se sont révélés émissifs à l'état solide grâce à la présence des substituants encombrants, évitant la formation d'états noirs par agrégation intermoléculaire des systèmes π -conjugués. Un déplacement de Stokes important a également limité toute réabsorption de la lumière émise par le composé lui-même. Le caractère émissif proprement dit provenait d'un transfert de charge entre une triarylamine centrale et un groupe électro-accepteur, dont la force a permis de moduler le spectre d'émission du matériau. Afin d'améliorer les propriétés de transport de charges du matériau, des fonctions carbazolyles supplémentaires ont été introduites avec succès, conduisant à des composés dits de seconde génération.

Les différentes études physico-chimiques effectuées sur l'ensemble des composés ont démontré que la nature des fonctions polymérisables utilisées n'avait que peu voire pas d'influence sur les propriétés photophysiques et électrochimiques.

La photopolymérisation radicalaire en film mince de ces nouveaux matériaux a été réalisée exclusivement avec les composés de troisième génération comportant deux bras polymérisables. Cette polymérisation a été rendue possible par l'existence d'un espaceur aliphatique entre le cœur émissif et les fonctions polymérisables, conférant aux chaînes acrylates suffisamment de mobilité pour faciliter leur polymérisation. Des conditions opératoires sous atmosphère inerte se sont révélées indispensables pour éviter l'inhibition du processus par le dioxygène de l'air.

Cette dernière observation dépend toutefois du composé utilisé, le composé vert de troisième génération étant plus réactif que son homologue rouge et pouvant être photopolymérisé à l'air grâce à des doses d'exposition 6 fois plus élevées que celles sous atmosphère inerte. Cette différence de réactivité a été attribuée à l'existence d'un transfert d'énergie du photoamorceur plus rapide vers le monomère rouge que pour le monomère vert, diminuant alors l'efficacité de la génération de radicaux par le photoamorceur.

Les propriétés de photopolymérisation de ces composés ont été exploitées pour obtenir par photolithographie des motifs fluorescents de seulement quelques centaines de nanomètres de large pour quelques dizaines de nanomètres de haut.

Différents dispositifs OLEDs ont été fabriqués, d'une structure totalement évaporée à une structure dont les trois premières couches ont été déposées par voie liquide. Afin de pouvoir réaliser ces empilements, le dépôt de petites molécules par impression jet d'encre, relativement peu représenté dans la littérature, a été mis au point. Des couches transportrice de trous photopolymérisées et relativement bien optimisées ont pu être réalisées. Le résultat s'est avéré plus mitigé concernant les composés émissifs de troisième génération puisque les films déposés

par cette technique présentait de nombreuses irrégularités et parfois un démouillage important.

L'inhomogénéité des couches émissives obtenues par jet d'encre puis photopolymérisées a été rendue responsable des faibles performances observées pour les OLEDs résultantes par rapport à des OLEDs tout évaporées. Une amélioration des performances a été obtenue en déposant à la tournette des films minces de ces composés fluorescents, même si un transport des charges insuffisant au sein de la couche émissive a été détecté. A l'inverse, la réalisation d'une couche transportrice de trous déposée par jet d'encre et photopolymérisée a conduit à des performances plus élevées que celles mesurées avec un dispositif tout évaporé.

C'est dans l'optique d'améliorer les propriétés de conduction électrique des couches émissives que des expériences préliminaires de dopage de la couche émissive par des composés de seconde génération ont été réalisées. Les premiers résultats indiquent un doublement des performances, mais des travaux supplémentaires devraient permettre d'accroître encore le gain en performances de ces dispositifs.

Le recours à un système de photo-amorçage dans le visible pourra également être envisagé afin d'améliorer la qualité de la photopolymérisation et de diminuer le phénomène de photodégradation du matériau.

Suite à ces améliorations, l'utilisation des matériaux émissifs photopolymérisables déposés par voie liquide ouvre la voie à la réalisation d'OLEDs sur de grandes surfaces et à moindres coûts. La fabrication d'écrans AMOLED où les pixels colorés seraient dessinés par photolithographie de la couche émissive, pourra également être envisagée, simplifiant les procédés de fabrication qui impliquent l'utilisation de filtres colorés.

Les températures de transition vitreuse inférieures à la température ambiante, la forte hydrophobicité et les rendements quantiques de fluorescence élevés des composés de troisième génération pourront également présenter un intérêt pour la réalisation de nanoparticules organiques fluorescentes pour la bio-imagerie. Les nanoparticules obtenues par précipitation dans une solution aqueuse seront parfaitement sphériques et pourront être photopolymérisées pour devenir insolubles dans les solvants organiques et être éventuellement fonctionnalisées en surface par des entités d'intérêt biologique.

La réalisation de structures fluorescentes de dimension micrométrique peut également avoir des implications dans de nombreux domaines, tel que le marquage anti-contrefaçon, la visualisation de structures par microscopie confocale ou encore les lasers organiques.

Bibliographie

- (1) Samsung - no plans to re-enter the OLED TV market in the near future | OLED-Info <http://www.oled-info.com/samsung-no-plans-re-enter-oled-tv-market-near-future> (accessed Jul 10, 2015).
- (2) <http://www.oled-info.com/samsung-confirms-a3-gen-6-flexible-oled-fab-will-begin-production-h1-2015>.
- (3) Feehery, W. F. *SID Symp. Dig. Tech. Pap.* **2007**, *38* (1), 1834.
- (4) Mertens, R. Kateeva raises \$38 million from Samsung and others, on the way to flexible OLED and OLED TV ink jet printing.
- (5) Bernanose, A. *Br. J. Appl. Phys.* **1955**, *6* (S4), S54.
- (6) Pope, M.; Kallmann, H. P.; Magnante, P. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38* (8), 2042.
- (7) Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39* (17), 1098.
- (8) Chiang, C. K.; Druy, M. A.; Gau, S. C.; Heeger, A. J.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Park, Y. W.; Shirakawa, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100* (3), 1013.
- (9) Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51* (12), 913.
- (10) Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, *347* (6293), 539.
- (11) Adachi, C.; Tsutsui, T.; Saito, S. *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *57* (6), 531.
- (12) Adachi, C.; Tokito, S.; Tsutsui, T.; Saito, S. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1988**, *27* (2A), L269.
- (13) Coropceanu, V.; Cornil, J.; da Silva Filho, D. A.; Olivier, Y.; Silbey, R.; Brédas, J.-L. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 926.
- (14) Shirota, Y.; Kageyama, H. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 953.
- (15) Sugimoto, T.; Fukutani, K. *Nat. Phys.* **2011**, *7* (4), 307.
- (16) Yamae, K.; Tsuji, H.; Kittichungchit, V.; Ide, N.; Komoda, T. *SID Symp. Dig. Tech. Pap.* **2013**, *44* (1), 916.
- (17) Forrest, S. r.; Bradley, D. d. c.; Thompson, M. e. *Adv. Mater.* **2003**, *15* (13), 1043.
- (18) Tsai, Y.-S.; Chittawanij, A.; Juang, F.-S.; Lin, P.-C.; Hong, L.-A.; Tsai, F.-Y.; Tseng, M.-H.; Wang, C.-C.; Chen, C.-C.; Lin, K.-L.; Chen, S.-H. *J. Phys. Chem. Solids* **2015**, *83*, 135.
- (19) Xu, Q.-L.; Liang, X.; Zhang, S.; Jing, Y.-M.; Liu, X.; Lu, G.-Z.; Zheng, Y.-X.; Zuo, J.-L. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (15), 3694.
- (20) Oh, C. S.; Lee, H. J.; Lee, E. J.; Park, L. S. S. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2011**, *551* (1), 78.
- (21) Hofmann, S.; Thomschke, M.; Lüssem, B.; Leo, K. *Opt. Express* **2011**, *19* (S6), A1250.
- (22) Lu, M.-H.; Sturm, J. C. *J. Appl. Phys.* **2002**, *91* (2), 595.
- (23) Meerholz, K.; Müller, D. C. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11* (4), 251.
- (24) Bulovic, V.; Gu, G.; Burrows, P. E.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *Nature* **1996**, *380* (6569), 29.
- (25) Chung, C.-H.; Ko, Y.-W.; Kim, Y.-H.; Sohn, C.-Y.; Chu, H. Y.; Lee, J. H. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86* (9), 093504.
- (26) Hung, L. S.; Tang, C. W.; Mason, M. G.; Raychaudhuri, P.; Madathil, J. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78* (4), 544.
- (27) Riel, H.; Karg, S.; Beierlein, T.; Ruhstaller, B.; Rieß, W. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82* (3), 466.
- (28) Huang, Q.; Walzer, K.; Pfeiffer, M.; Lyssenko, V.; He, G.; Leo, K. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88* (11), 113515.
- (29) Hofmann, S.; Thomschke, M.; Freitag, P.; Furno, M.; Lüssem, B.; Leo, K. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97* (25), 253308.
- (30) Freitag, P.; Reineke, S.; Olthof, S.; Furno, M.; Lüssem, B.; Leo, K. *Org. Electron.* **2010**, *11* (10), 1676.
- (31) Hosokawa, C.; Tokailin, H.; Higashi, H.; Kusumoto, T. *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *60* (10), 1220.
- (32) Hughes, G.; Bryce, M. R. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15* (1), 94.
- (33) Shen, J. Y.; Yang, X. L.; Huang, T. H.; Lin, J. T.; Ke, T. H.; Chen, L. Y.; Wu, C. C.; Yeh, M. C. P. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 983.
- (34) Chaskar, A.; Chen, H.-F.; Wong, K.-T. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3876.

- (35) Kraft, A.; Grimsdale, A. C.; Holmes, A. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37* (4), 402.
- (36) Roncali, J. *Chem. Rev.* **1992**, *92* (4), 711.
- (37) Yu, L.-S.; Tseng, H.-E.; Lu, H.-H.; Chen, S.-A. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81* (11), 2014.
- (38) Mitschke, U.; Bauerle, P. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1471.
- (39) Braun, D.; Heeger, A. J. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58* (18), 1982.
- (40) Grimsdale, A. C.; Leok Chan, K.; Martin, R. E.; Jokisz, P. G.; Holmes, A. B. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (3), 897.
- (41) Akcelrud, L. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28* (6), 875.
- (42) Zhong, C.; Duan, C.; Huang, F.; Wu, H.; Cao, Y. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (3), 326.
- (43) Liu, S.; Jiang, X.; Ma, H.; Liu, M. S.; Jen, A. K.-Y. *Macromolecules* **2000**, *33* (10), 3514.
- (44) Duan, L.; Hou, L.; Lee, T.-W.; Qiao, J.; Zhang, D.; Dong, G.; Wang, L.; Qiu, Y. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 6392.
- (45) Jou, J.-H.; Kumar, S.; Agrawal, A.; Li, T.-H.; Sahoo, S. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (13), 2974.
- (46) Valeur, B.; Berberan-Santos, M. N. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*; John Wiley & Sons, 2012.
- (47) Shimizu, M.; Hiyama, T. *Chem. – Asian J.* **2010**, *5* (7), 1516.
- (48) Ding, B.; Zhu, W.; Jiang, X.; Zhang, Z. *Solid State Commun.* **2008**, *148* (5–6), 226.
- (49) Saragi, T. P. I.; Spehr, T.; Siebert, A.; Fuhrmann-Lieker, T.; Salbeck, J. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (4), 1011.
- (50) Wu, C. C.; Lin, Y. T.; Chiang, H. H.; Cho, T. Y.; Chen, C. W.; Wong, K. T.; Liao, Y. L.; Lee, G. H.; Peng, S. M. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81* (4), 577.
- (51) Chen, C.-H.; Wu, F.-I.; Shu, C.-F.; Chien, C.-H.; Tao, Y.-T. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14* (10), 1585.
- (52) Shen, W.-J.; Dodda, R.; Wu, C.-C.; Wu, F.-I.; Liu, T.-H.; Chen, H.-H.; Chen, C. H.; Shu, C.-F. *Chem. Mater.* **2004**, *16* (5), 930.
- (53) Steuber, F.; Staudigel, J.; Stössel, M.; Simmerer, J.; Winnacker, A.; Spreitzer, H.; Weissörtel, F.; Salbeck, J. *Adv. Mater.* **2000**, *12* (2), 130.
- (54) Sakamoto, G.; Adachi, C.; Koyama, T.; Taniguchi, Y.; Merritt, C. D.; Murata, H.; Kafafi, Z. H. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75* (6), 766.
- (55) Aziz, H.; Popovic, Z. D. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80* (12), 2180.
- (56) Kanno, H.; Hamada, Y.; Takahashi, H. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **2004**, *10* (1), 30.
- (57) Li, G.; Shinar, J. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83* (26), 5359.
- (58) Liu, T.-H.; Iou, C.-Y.; Wen, S.-W.; H. Chen, C. *Thin Solid Films* **2003**, *441* (1–2), 223.
- (59) Huang, J.; Qiao, X.; Xia, Y.; Zhu, X.; Ma, D.; Cao, Y.; Roncali, J. *Adv. Mater.* **2008**, *20* (21), 4172.
- (60) Chen, C.-T.; Wei, Y.; Lin, J.-S.; Moturu, M. V. R. K.; Chao, W.-S.; Tao, Y.-T.; Chien, C.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (34), 10992.
- (61) Tamoto, N.; Adachi, C.; Nagai, K. *Chem. Mater.* **1997**, *9* (5), 1077.
- (62) Chiang, C.-L.; Wu, M.-F.; Dai, D.-C.; Wen, Y.-S.; Wang, J.-K.; Chen, C.-T. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15* (2), 231.
- (63) Jeon, T.; Geffroy, B.; Tondelier, D.; Bonnassieux, Y.; Forget, S.; Chenais, S.; Ishow, E. *Thin Solid Films* **2013**, *542*, 263.
- (64) Lai, M.-Y.; Chen, C.-H.; Huang, W.-S.; Lin, J. T.; Ke, T.-H.; Chen, L.-Y.; Tsai, M.-H.; Wu, C.-C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (3), 581.
- (65) Jou, J.-H.; Chen, C.-C.; Chung, Y.-C.; Hsu, M.-F.; Wu, C.-H.; Shen, S.-M.; Wu, M.-H.; Wang, W.-B.; Tsai, Y.-C.; Wang, C.-P.; Shyue, J.-J. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18* (1), 121.
- (66) Han, T.-H.; Lee, Y.; Choi, M.-R.; Woo, S.-H.; Bae, S.-H.; Hong, B. H.; Ahn, J.-H.; Lee, T.-W. *Nat. Photonics* **2012**, *6* (2), 105.
- (67) Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; You, Y.; Shoustikov, A.; Sibley, S.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nature* **1998**, *395* (6698), 151.
- (68) Evans, R. C.; Douglas, P.; Winscom, C. J. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250* (15–16), 2093.
- (69) Lamansky, S.; Djurovich, P.; Murphy, D.; Abdel-Razzaq, F.; Lee, H.-E.; Adachi, C.; Burrows, P. E.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (18), 4304.
- (70) Chou, P.-T.; Chi, Y. *Chem. – Eur. J.* **2007**, *13* (2), 380.

- (71) Wong, W.-Y.; Ho, C.-L. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253* (13–14), 1709.
- (72) Hwang, F.-M.; Chen, H.-Y.; Chen, P.-S.; Liu, C.-S.; Chi, Y.; Shu, C.-F.; Wu, F.-I.; Chou, P.-T.; Peng, S.-M.; Lee, G.-H. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (5), 1344.
- (73) Nazeeruddin, M. K.; Humphry-Baker, R.; Berner, D.; Rivier, S.; Zuppiroli, L.; Graetzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (29), 8790.
- (74) Yook, K. S.; Lee, J. Y. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (25), 4218.
- (75) Tao, Y.; Yang, C.; Qin, J. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (5), 2943.
- (76) Reineke, S.; Lindner, F.; Schwartz, G.; Seidler, N.; Walzer, K.; Lussem, B.; Leo, K. *Nature* **2009**, *459*, 234.
- (77) Li, N.; Oida, S.; Tulevski, G. S.; Han, S.-J.; Hannon, J. B.; Sadana, D. K.; Chen, T.-C. *Nat. Commun.* **2013**, *4*.
- (78) Su, S.-J.; Gonmori, E.; Sasabe, H.; Kido, J. *Adv. Mater.* **2008**, *20* (21), 4189.
- (79) Uoyama, H.; Goushi, K.; Shizu, K.; Nomura, H.; Adachi, C. *Nature* **2012**, *492*, 234.
- (80) Adachi, C. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2014**, *53* (6), 060101.
- (81) Méhes, G.; Nomura, H.; Zhang, Q.; Nakagawa, T.; Adachi, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11311.
- (82) Ayataka Endo; Keigo Sato; Kazuaki Yoshimura; Takahiro Kai; Atsushi Kawada; Hiroshi Miyazaki; Chihaya Adachi. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 083302.
- (83) Tanaka, H.; Shizu, K.; Miyazaki, H.; Adachi, C. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11392.
- (84) Zhang, Q.; Li, J.; Shizu, K.; Huang, S.; Hirata, S.; Miyazaki, H.; Adachi, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14706.
- (85) Forrest, S. R. *Nature* **2004**, *428* (6986), 911.
- (86) Mattox, D. M. *Met. Finish.* **2002**, *100*, Supplement 1, 394.
- (87) Mertens, R. *The OLED Handbook (2015)*; Lulu.com, 2015.
- (88) Chen, B. T. *Polym. Eng. Sci.* **1983**, *23* (7), 399.
- (89) Norrman, K.; Ghanbari-Siahkali, A.; Larsen, N. B. *Annu. Rep. Sect. C Phys. Chem.* **2005**, *101* (0), 174.
- (90) Müller-Buschbaum, P.; Stamm, M. *Macromolecules* **1998**, *31* (11), 3686.
- (91) Calvert, P. *Chem. Mater.* **2001**, *13* (10), 3299.
- (92) Cheng, S. X.; Li, T.; Chandra, S. *J. Mater. Process. Technol.* **2005**, *159* (3), 295.
- (93) Wang, T.; Derby, B. *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, *88* (8), 2053.
- (94) Fakhfour, V.; Mermoud, G.; Kim, J.; Martinoli, A.; Brugger, J. *Micro Nanosyst.* **2009**, *1* (1), 63.
- (95) Nallan, H. C.; Sadie, J. A.; Kitsomboonloha, R.; Volkman, S. K.; Subramanian, V. *Langmuir* **2014**, *30* (44), 13470.
- (96) Hutchings, I. M.; Martin, G. D. *Inkjet Technology for Digital Fabrication*; John Wiley & Sons, 2012.
- (97) Sweet, R. G. *Rev. Sci. Instrum.* **1965**, *36* (2), 131.
- (98) Endo, I.; Sato, Y.; Saito, S.; Nakagiri, T.; Ohno, S. Bubble jet recording method and apparatus in which a heating element generates bubbles in a liquid flow path to project droplets. US4723129 A, February 2, 1988.
- (99) Derby, B. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2010**, *40* (1), 395.
- (100) Dijkstra, J. F.; Duineveld, P. C.; Hack, M. J. J.; Pierik, A.; Rensen, J.; Rubingh, J.-E.; Schram, I.; Vernhout, M. M. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17* (6), 511.
- (101) Tekin, E.; Smith, P. J.; Schubert, U. S. *Soft Matter* **2008**, *4* (4), 703.
- (102) Reis, N.; Ainsley, C.; Derby, B. *J. Appl. Phys.* **2005**, *97* (9), 094903.
- (103) Deegan, R. D.; Bakajin, O.; Dupont, T. F.; Huber, G.; Nagel, S. R.; Witten, T. A. *Nature* **1997**, *389* (6653), 827.
- (104) Hu, H.; Larson, R. G. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (14), 7090.
- (105) Lim, J. A.; Lee, W. H.; Lee, H. S.; Lee, J. H.; Park, Y. D.; Cho, K. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18* (2), 229.
- (106) Soltman, D.; Subramanian, V. *Langmuir* **2008**, *24* (5), 2224.
- (107) Tekin, E.; Gans, B.-J. de; Schubert, U. S. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14* (17), 2627.

- (108) Jung, S.-H.; Kim, J.-J.; Kim, H.-J. *Thin Solid Films* **2012**, *520* (23), 6954.
- (109) Bourvon, H.; Le Calvez, S.; Vaufrey, D.; Della Gatta, S. M. In *Symposium E – Molecular and Hybrid Materials for Electronics and Photonics*; MRS Online Proceedings Library; 2011; Vol. 1286.
- (110) Ahn, S. I.; Kim, W. K.; Ryu, S. H.; Kim, K. J.; Lee, S. E.; Kim, S.-H.; Park, J.-C.; Choi, K. C. *Org. Electron.* **2012**, *13* (6), 980.
- (111) Ding, Z.; Xing, R.; Fu, Q.; Ma, D.; Han, Y. *Org. Electron.* **2011**, *12* (4), 703.
- (112) Gorter, H.; Coenen, M. J. J.; Slaats, M. W. L.; Ren, M.; Lu, W.; Kuijpers, C. J.; Groen, W. A. *Thin Solid Films* **2013**, *532*, 11.
- (113) Jiang, W.; Xu, H.; Ban, X.; Yuan, G.; Sun, Y.; Huang, B.; Duan, L.; Qiu, Y. *Org. Lett.* **2014**, *16* (4), 1140.
- (114) Ho, S.; Liu, S.; Chen, Y.; So, F. J. *Photonics Energy* **2015**, *5* (1), 057611.
- (115) Zuniga, C. A.; Barlow, S.; Marder, S. R. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 658.
- (116) Fouassier, J. P.; Lalevée, J. *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity, and Efficiency*; John Wiley & Sons, 2013.
- (117) *Polymerisation Sous Rayonnement UV*; Ed. Techniques Ingénieur.
- (118) Studer, K.; Decker, C.; Beck, E.; Schwalm, R. *Prog. Org. Coat.* **2003**, *48*, 101.
- (119) Decker, C.; Moussa, K. J. *Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1990**, *28* (12), 3429.
- (120) Gong, X.; Iyer, P. k.; Moses, D.; Bazan, G. c.; Heeger, A. j.; Xiao, S. s. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13* (4), 325.
- (121) Klärner, G.; Lee, J.-I.; Lee, V. Y.; Chan, E.; Chen, J.-P.; Nelson, A.; Markiewicz, D.; Siemens, R.; Scott, J. C.; Miller, R. D. *Chem. Mater.* **1999**, *11* (7), 1800.
- (122) Marsitzky, D.; Murray, J.; Scott, J. C.; Carter, K. R. *Chem. Mater.* **2001**, *13* (11), 4285.
- (123) Bozano, L. D.; Carter, K. R.; Lee, V. Y.; Miller, R. D.; DiPietro, R.; Scott, J. C. *J. Appl. Phys.* **2003**, *94* (5), 3061.
- (124) Huang, F.; Cheng, Y.-J.; Zhang, Y.; Liu, M. S.; Jen, A. K. Y. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4495.
- (125) Cheng, Y.-J.; Liu, M. S.; Zhang, Y.; Niu, Y.; Huang, F.; Ka, J.-W.; Yip, H.-L.; Tian, Y.; Jen, A. K.-Y. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (2), 413.
- (126) Zacharias, P.; Gather, M. C.; Rojahn, M.; Nuyken, O.; Meerholz, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4388.
- (127) Lin, H.-W.; Lin, W.-C.; Chang, J.-H.; Wu, C.-I. *Org. Electron.* **2013**, *14* (4), 1204.
- (128) Niu, Y.-H.; Liu, M. S.; Ka, J.-W.; Bardeker, J.; Zin, M. T.; Schofield, R.; Chi, Y.; Jen, A. K.-Y. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (2), 300.
- (129) Bacher, A.; Erdelen, C. H.; Paulus, W.; Ringsdorf, H.; Schmidt, H.-W.; Schuhmacher, P. *Macromolecules* **1999**, *32*, 4551.
- (130) Du, N.; Tian, R.; Peng, J.; Mei, Q.; Lu, M. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 412.
- (131) Wettach, H.; Jester, S. S.; Colsmann, A.; Lemmer, U.; Rehmann, N.; Meerholz, K.; Höger, S. *Synth. Met.* **2010**, *160*, 691.
- (132) Rehmann, N.; Ulbricht, C.; Köhnen, A.; Zacharias, P.; Gather, M. C.; Hertel, D.; Holder, E.; Meerholz, K.; Schubert, U. S. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 129.
- (133) Liaptsis, G.; Hertel, D.; Meerholz, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (36), 9563.
- (134) Ulbricht, C.; Rehmann, N.; Holder, E.; Hertel, D.; Meerholz, K.; Schubert, U. S. *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210* (7), 531.
- (135) Dumur, F.; Gimes, D. In *Dyes and Chromophores in Polymer Science*; Lalevée, J., Fouassier, J.-P., Eds.; John Wiley & Sons, Inc., 2015; pp 139–181.
- (136) Bayerl, M. S.; Braig, T.; Nuyken, O.; Müller, D. C.; Groß, M.; Meerholz, K. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 224.
- (137) Ma, B.; Kim, B. J.; Poulsen, D. A.; Pastine, S. J.; Fréchet, J. M. J. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19* (7), 1024.
- (138) Ishow, E.; Brosseau, A.; Clavier, G.; Nakatani, K.; Tauc, P.; Fiorini-Debuisschert, C.; Neveu, S.; Sandre, O.; Léaustic, A. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6597.
- (139) Feser, S.; Meerholz, K. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 5001.

- (140) Müller, D.; Gross, M.; Meerholz, K.; Braig, T.; Bayerl, M. S.; Bielefeldt, F.; Nuyken, O. *Synth. Met.* **2000**, *111–112*, 31.
- (141) Liaptsis, G.; Meerholz, K. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 359.
- (142) Du, N.; Tian, R.; Peng, J.; Lu, M. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2005**, *43*, 397.
- (143) Lalevée, J.; Allonas, X.; Jradi, S.; Fouassier, J.-P. *Macromolecules* **2006**, *39*, 1872.
- (144) Kido, J.; Hongawa, K.; Okuyama, K.; Nagai, K. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *63* (19), 2627.
- (145) D'Angelo, P.; Barra, M.; Cassinese, A.; Maglione, M. G.; Vacca, P.; Minarini, C.; Rubino, A. *Solid-State Electron.* **2007**, *51* (1), 123.
- (146) Liu, Y.; Nishiura, M.; Wang, Y.; Hou, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5592.
- (147) Haga, K.; Iwaya, K.; Kaneko, R. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59* (3), 803.
- (148) Wei, P.; Bi, X.; Wu, Z.; Xu, Z. *Org. Lett.* **2005**, *7* (15), 3199.
- (149) Love, B. E.; Jones, E. G. *Synth. Commun.* **1999**, *29* (16), 2831.
- (150) Ishow, E.; Camacho-Aguilera, R.; Guérin, J.; Brosseau, A.; Nakatani, K. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 796.
- (151) Neugebauer, F. A.; Fischer, H.; Bamberger, S.; Smith, H. O. *Chem. Ber.* **1972**, *105* (8), 2694.
- (152) Mudadu, M. S.; Singh, A. N.; Thummel, R. P. *J. Org. Chem.* **2008**, *73* (17), 6513.
- (153) Chen, Y.-C.; Huang, G.-S.; Hsiao, C.-C.; Chen, S.-A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (26), 8549.
- (154) Ishiyama, T.; Murata, M.; Miyaura, N. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508.
- (155) Faucon, A.; Fresnais, J.; Brosseau, A.; Hulin, P.; Nedellec, S.; Hémez, J.; Ishow, E. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1* (24), 3879.
- (156) Neises, B.; Steglich, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17* (7), 522.
- (157) Moore, J. S.; Stupp, S. I. *Macromolecules* **1990**, *23*, 65.
- (158) Snell, K. E.; Stéphant, N.; Pansu, R. B.; Audibert, J.-F.; Lagugné-Labarthe, F.; Ishow, E. *Langmuir* **2014**, *30* (10), 2926.
- (159) Ishow, E.; Clavier, G.; Miomandre, F.; Rebarz, M.; Buntinx, G.; Poizat, O. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (33), 13922.
- (160) Connelly, N. G.; Geiger, W. E. *Chem. Rev.* **1996**, *96* (2), 877.
- (161) Cardona, C. M.; Li, W.; Kaifer, A. E.; Stockdale, D.; Bazan, G. C. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2367.
- (162) Rieger, P. H. *Electrochemistry*; Springer Science & Business Media, 1994.
- (163) Higuchi, A.; Ohnishi, K.; Nomura, S.; Inada, H.; Shiota, Y. *J. Mater. Chem.* **1992**, *2* (10), 1109.
- (164) Tang, S.; Li, W.; Shen, F.; Liu, D.; Yang, B.; Ma, Y. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (10), 4401.
- (165) Chen, B.; Ding, J.; Wang, L.; Jing, X.; Wang, F. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8970.
- (166) Meyer, J.; Kröger, M.; Hamwi, S.; Gnam, F.; Riedl, T.; Kowalsky, W.; Kahn, A. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96* (19), 193302.
- (167) Snyder, H. R.; Konecky, M. S.; Lennarz, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3611.
- (168) In *Boronic Acids*; Hall, D. G., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
- (169) Korich, A. L.; Iovine, P. M. *Dalton Trans.* **2010**, *39* (6), 1423.
- (170) Westcott, S. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (48), 9045.
- (171) Nie, J.; Lindén, L. A.; Rabek, J. F.; Ekstrand, J. *Eur. Polym. J.* **1999**, *35*, 1491.
- (172) Yagci, Y.; Jockusch, S.; Turro, N. J. *Macromolecules* **2010**, *43*, 6245.
- (173) Endruweit, A.; Johnson, M. S.; Long, A. C. *Polym. Compos.* **2006**, *27*, 119.
- (174) Atai, M.; Watts, D. C.; Atai, Z. *Biomaterials* **2005**, *26* (24), 5015.
- (175) Esen, D. S.; Arsu, N.; Da Silva, J. P.; Jockusch, S.; Turro, N. J. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2013**, *51* (8), 1865.
- (176) Baxter, J. E.; Davidson, R. S.; Hageman, H. J. *Polymer* **1988**, *29*, 1569.
- (177) Block, H.; Ledwith, A.; Taylor, A. R. *Polymer* **1971**, *12* (4), 271.
- (178) Bulut, U.; Kolay, M.; Tarkuc, S.; Udum, Y. A.; Toppare, L. *Prog. Org. Coat.* **2012**, *73*, 215.
- (179) El-Roz, M.; Lalevée, J.; Allonas, X.; Fouassier, J. P. *Macromolecules* **2009**, *42*, 8725.
- (180) Neumann, M. G.; Miranda Jr., W. G.; Schmitt, C. C.; Rueggeberg, F. A.; Correa, I. C. *J. Dent.* **2005**, *33* (6), 525.
- (181) Turro, N. J.; Khudyakov, I. V. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *193* (6), 546.

- (182) Jockusch, S.; Koptuyg, I. V.; McGarry, P. F.; Sluggett, G. W.; Turro, N. J.; Watkins, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11495.
- (183) Sumiyoshi, T.; Schnabel, W.; Henne, A.; Lechtken, P. *Polymer* **1985**, *26* (1), 141.
- (184) Segurolo, J.; Allen, N. S.; Edge, M.; McMahon, A.; Wilson, S. *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, *64* (1), 39.
- (185) Fouassier, J.-P.; Morlet-Savary, F.; Lalevée, J.; Allonas, X.; Ley, C. *Materials* **2010**, *3*, 5130.
- (186) Tehfe, M.-A.; Dumur, F.; Graff, B.; Gignes, D.; Fouassier, J.-P.; Lalevée, J. *Macromolecules* **2013**, *46*, 3332.
- (187) Yang, X.; Müller, D. C.; Neher, D.; Meerholz, K. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 948.
- (188) Dektar, J. L.; Hacker, N. P. *J. Org. Chem.* **1990**, *55* (2), 639.
- (189) Pappas, S. P. *Prog. Org. Coat.* **1985**, *13* (1), 35.
- (190) Jungermann, S.; Riegel, N.; Müller, D.; Meerholz, K.; Nuyken, O. *Macromolecules* **2006**, *39* (26), 8911.
- (191) Pitarch, A.; Meerholz, K.; Hertel, D. *Phys. Status Solidi B* **2008**, *245* (5), 814.
- (192) Dietliker, K.; Hüsler, R.; Birbaum, J.-L.; Ilg, S.; Villeneuve, S.; Studer, K.; Jung, T.; Benkhoff, J.; Kura, H.; Matsumoto, A.; Oka, H. *Prog. Org. Coat.* **2007**, *58* (2–3), 146.
- (193) Decker, C.; Jenkins, A. D. *Macromolecules* **1985**, *18* (6), 1241.
- (194) Ligon, S. C.; Husár, B.; Wutzel, H.; Holman, R.; Liska, R. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (1), 557.
- (195) Wydra, J. W.; Cramer, N. B.; Stansbury, J. W.; Bowman, C. N. *Dent. Mater.* **2014**, *30* (6), 605.
- (196) de Mello, J. C.; Wittmann, H. F.; Friend, R. H. *Adv. Mater.* **1997**, *9* (3), 230.
- (197) Santos, A.; Deen, M. J.; Marsal, L. F. *Nanotechnology* **2015**, *26* (4), 042001.
- (198) Yu, T.; Ober, C. k.; Kuebler, S. m.; Zhou, W.; Marder, S. r.; Perry, J. w. *Adv. Mater.* **2003**, *15* (6), 517.
- (199) Duong, B.; Liu, H.; Li, C.; Deng, W.; Ma, L.; Su, M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (11), 8909.
- (200) Costantino, S.; Heinze, K. G.; Martínez, O. E.; De Koninck, P.; Wiseman, P. W. *Microsc. Res. Tech.* **2005**, *68* (5), 272.
- (201) Kobayashi, K.; Sakai, N.; Matsui, S.; Nakagawa, M. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2010**, *49* (6S), 06GL07.
- (202) LaFratta, C. N.; Fourkas, J. T.; Baldacchini, T.; Farrer, R. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (33), 6238.
- (203) Žukauskas, A. *Lith. J. Phys. Tech. Sci.* **2010**, *50* (1), 55.
- (204) Sun, H.-B.; Tanaka, T.; Takada, K.; Kawata, S. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79* (10), 1411.
- (205) Yokoyama, S.; Nakahama, T.; Miki, H.; Mashiko, S. *Thin Solid Films* **2003**, *438–439*, 452.
- (206) Chénais, S.; Forget, S. *Polym. Int.* **2012**, *61* (3), 390.
- (207) Kirchmeyer, S.; Reuter, K. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15* (21), 2077.
- (208) Po, R.; Carbonera, C.; Bernardi, A.; Tinti, F.; Camaioni, N. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, *100*, 97.
- (209) Clevios™ Conductive, Transparent and Flexible Polymers <http://www.heraeus-clevios.com/en/home/clevios-homepage.aspx> (accessed May 11, 2015).
- (210) Benor, A.; Takizawa, S.; Chen, P.; Pérez-Bolívar, C.; Jr, P. A. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94* (19), 193301.
- (211) Xue-Jian, X.; Li-Ying, Y.; Hui, T.; Wen-Jing, Q.; Shou-Gen, Y.; Fengling, Z. *Chin. Phys. Lett.* **2013**, *30* (7), 077201.
- (212) Tengstedt, C.; Kanciurzevska, A.; de Jong, M. P.; Braun, S.; Salaneck, W. R.; Fahlman, M. *Thin Solid Films* **2006**, *515* (4), 2085.
- (213) Stange, T. G.; Evans, D. F.; Hendrickson, W. A. *Langmuir* **1997**, *13* (16), 4459.
- (214) Lee, C. J.; Pode, R. B.; Moon, D. G.; Han, J. I. *Thin Solid Films* **2004**, *467* (1–2), 201.
- (215) Yang, X.; Neher, D.; Hertel, D.; Däubler, T. K. *Adv. Mater.* **2004**, *16* (2), 161.
- (216) Park, J. J.; Park, T. J.; Jeon, W. S.; Pode, R.; Jang, J.; Kwon, J. H.; Yu, E.-S.; Chae, M.-Y. *Org. Electron.* **2009**, *10* (1), 189.
- (217) Kim, Y.-K.; Kim, J. W.; Park, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94* (6), 063305.

- (218) Jhuo, H.-J.; Yeh, P.-N.; Liao, S.-H.; Li, Y.-L.; Sharma, S.; Chen, S.-A. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (17), 9291.
- (219) Lim. *Am. J. Eng. Appl. Sci.* **2010**, *3* (1), 64.
- (220) Siringhaus, H.; Kawase, T.; Friend, R. H.; Shimoda, T.; Inbasekaran, M.; Wu, W.; Woo, E. P. *Science* **2000**, *290* (5499), 2123.
- (221) Eom, S. H.; Senthilarasu, S.; Uthirakumar, P.; Yoon, S. C.; Lim, J.; Lee, C.; Lim, H. S.; Lee, J.; Lee, S.-H. *Org. Electron.* **2009**, *10* (3), 536.
- (222) Kjellander, B. K. C.; Smaal, W. T. T.; Myny, K.; Genoe, J.; Dehaene, W.; Heremans, P.; Gelinck, G. H. *Org. Electron.* **2013**, *14* (3), 768.

Annexes

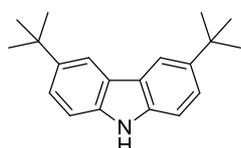
S1.	Synthèse	227
S2.	Caractérisations	242
S2.1.	Spectres d'absorption et d'émission en solution et en film mince	242
S2.2.	Mesures de rendement quantique de fluorescence en film mince	242
S2.3.	Déclins de fluorescence	243
S3.	Réalisation de films minces et photopolymérisation	245
S3.1.	Réalisation de films minces à la tournette.....	245
S3.2.	Photopolymérisation sous flux laminaire d'azote	245
S4.	Etudes de photopolymérisation	246
S4.1.	Mesures d'absorption et profilométrie	246
S4.2.	Mesures de déclins de fluorescence	246
S5.	Photolithographie	256
S5.1.	Inscription de motifs millimétriques	256
S5.2.	Inscription de motifs micrométriques	256
S6.	Impression jet-d'encre	257
S6.1.	Formulations utilisées.....	257
S6.2.	Diagrammes d'impulsion.....	257
S6.3.	Paramètres utilisés et morphologie des films.....	258
S7.	Réalisation des OLEDs	259
S7.1.	Simulation de la cavité optique	259
S7.2.	Substrats utilisés	260
S7.3.	Protocoles de réalisation	262

S1. Synthèse

Les synthèses des différents composés traités dans cet ouvrage sont présentées par ordre d'apparition dans le manuscrit. Les composés finaux sont nommés selon une abréviation, les composés intermédiaires sont dénommés par un nombre correspondant à leur ordre d'apparition. Les composés **1**, **2**, **Br-CHO** et **5** ont été synthétisés d'après la littérature^{138,147,149}.

Les mesures en spectroscopie de RMN ¹H et ¹³C ont été effectuées sur des appareils Bruker 300 MHz et 400 MHz. Les déplacements chimiques δ sont indiqués en ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS) et calibrés par rapport aux signaux du solvant utilisé. Les spectres de masse ont été obtenus à l'aide d'un système d'ionisation électrospray couplé à un piège à ions haute résolution Orbitrap (LTQ-Orbitrap, ThermoFisher Scientific) ou à l'aide d'un spectromètre de masse MALDI-TOF (Autoflex III de Bruker), tous deux en mode positif.

3,6-di-*tert*-butyl-9H-carbazole (**3**)



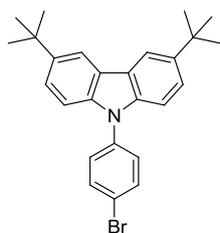
Le carbazole (5 g ; 30 mmol ; 1 éq.) est solubilisé dans du dichlorométhane anhydre (100 mL). Cette solution est refroidie à 0°C puis le trichlorure d'aluminium (4,4 g ; 33 mmol ; 1,1 éq.) est ajouté. Après 10 minutes d'agitation, le chlorure de *tert*-butyle (7 mL ; 63 mmol ; 2,1 éq.) préalablement dilué dans du dichlorométhane anhydre (10 mL) est ajouté goutte à goutte. La solution est alors ramenée à température ambiante et laissée sous agitation et sous atmosphère inerte toute la nuit. La réaction est ensuite retraitée par ajout d'eau distillée, puis le produit obtenu est extrait au dichlorométhane avant d'être lavé deux fois à l'eau distillée. La phase organique est séchée sur MgSO₄, filtré sur coton puis concentré à l'évaporateur rotatif. Le solide brun obtenu est recristallisé deux fois à chaud dans l'éther de pétrole pour obtenir un solide blanc (3,08 g ; 11,1 mmol ; 37 %).

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) : 8.08 (d, ⁴J(H,H) = 1.8 Hz, 2H), 7.46 (dd, ³J(H,H) = 8.5 Hz, ⁴J(H,H) = 1.9 Hz, 2H), 7.34 (d, ³J(H,H) = 8.5 Hz, 2H), 1.45 (s, 18H).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) : 142.4, 138.2, 123.6, 123.5, 116.3, 110.1, 34.8, 32.2.

HR-MS (MALDI-TOF) m/z [M]⁺ for C₂₀H₂₅N: calc. 279.1982, found 279.1972.

9-(4-bromophényl)-3,6-di-*tert*-butyl-9H-carbazole (**4**)



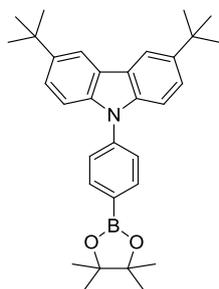
Le composé **3** (1 g ; 3.6 mmol ; 1 éq.), le 2-bromo-4-iodobenzène (1,12 g ; 3,96 mmol ; 1,1 éq.), le cuivre en poudre (240 mg ; 3,78 mmol ; 1 éq.), l'éther couronne 18-C-6 (300 mg ; 1,14 mmol ; 0,3 éq.), et le carbonate de potassium (1 g ; 7.2 mmol ; 2 éq.) sont solubilisés dans du nitrobenzène anhydre (10 mL) et placés sous atmosphère inerte. Cette solution est chauffée à 180°C toute la nuit. Après refroidissement, de l'eau distillée est ajoutée et le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif. Le solide marron résultant est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : éther de pétrole / DCM 9/1) pour obtenir un solide blanc (1,16 g ; 1,8 mmol ; 50 %).

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) : 8.13 (d, $^4J(\text{H,H}) = 1.4$ Hz, 2H), 7.71 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.7$ Hz, 2H), 7.46 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.6$ Hz, 2H), 7.43 (d, $^3J(\text{H,H}) = 5.4$ Hz, 2H), 7.31 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.6$ Hz, 2H), 1.46 (s, 18H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) : 143.3, 139.1, 137.5, 133.1, 128.4, 123.9, 123.6, 120.4, 116.5, 109.2, 34.9, 32.1.

HR-MS (MALDI-TOF) m/z $[\text{M}]^+$ for $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{BrN}$: calc. 433.1400, found 433.1410.

3,6-di-*tert*-butyl-9-(4-(4,4,5,5-tetraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phényl)-9H-carbazole (6)



Le composé **4** (910 mg ; 2,1 mmol ; 1 éq.), le bis(pinacolato)diboron (587 mg ; 2,31 mmol ; 1,1 éq.), l'acétate de potassium (617 mg ; 6,3 mmol ; 3 éq.), et le 1,1'-Bis(diphénylphosphino)ferrocène (110 mg ; 0,2 mmol ; 0,1 éq.) sont solubilisés dans du DMF anhydre (15 mL) et placés sous argon. L'acétate de palladium (30 mg ; 0,15 mmol ; 0,07 éq.) est ajouté, puis la réaction est chauffée à 75°C toute la nuit. Après refroidissement, la phase organique est extraite au dichlorométhane, lavée trois fois avec une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium, filtrée sur célite, séchée sur Na_2SO_4 , filtrée sur

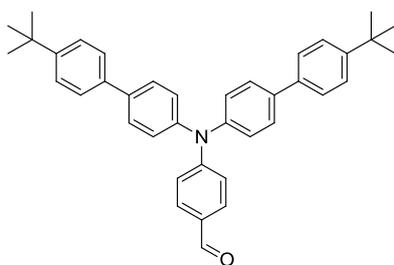
coton puis concentrée à l'évaporateur rotatif. Le solide noir obtenu est solubilisé dans de l'éther de pétrole et filtré sur fritté. Le filtrat est de nouveau concentré à l'évaporateur rotatif puis précipité à froid dans du méthanol. Le solide blanc obtenu (870 mg ; 1,8 mmol ; 86 %) est isolé par filtration sur fritté puis séché sous vide.

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) : 8.13 (d, $^4J(\text{H,H}) = 1.3$ Hz, 2H), 8.02 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.4$ Hz, 2H), 7.59 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.3$ Hz, 2H), 7.45 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.7$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.9$ Hz, 2H), 7.39 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.8$ Hz, 2H), 1.46 (s, 18H), 1.39 (s, 12H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) : 143.0, 140.9, 138.9, 136.3, 125.6, 123.6, 123.5, 116.2, 109.3, 84.0, 34.7, 32.0, 24.9.

HR-MS (MALDI-TOF) m/z $[\text{M}]^+$ for $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{BNO}_2$: calc. 480.3183, found 480.3167.

4-(bis(4'-(*tert*-butyl)-[1,1'-biphényl]-4-yl)amino)benzaldehyde (7)



Le composé **Br-CHO** (500 mg ; 1,16 mmol ; 1 éq.) et du $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (40 mg ; 348 μmol ; 0,3 éq.) sont solubilisés dans du toluène anhydre (20 mL) et placés sous atmosphère inerte. Une solution d'acide 4-*t*-butylphénylboronique (430 mg ; 2,42 mmol ; 2 éq.) dans le méthanol (3 mL) et une solution aqueuse (3 mL) de carbonate de sodium à 2 mol/L sont ajoutés. Le milieu réactionnel est porté à 70°C pendant 12h. La phase

organique est lavée deux fois avec une solution aqueuse saturée en NaCl, une fois à l'eau, séchée sur MgSO_4 , filtrée sur coton, puis le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif. Le solide brun

obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : EP/DCM 1/1) pour obtenir un solide jaune vif (490 mg ; 0,92 mmol ; 79 %).

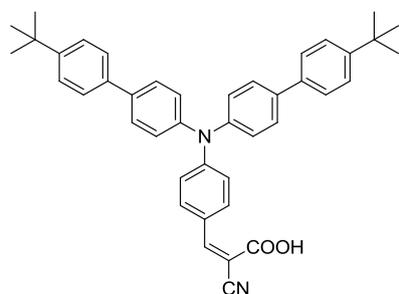
RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) : 9.83 (s, 1H), 7.72 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H), 7.57 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 4H), 7.53 (d, $^3J = 9.2$ Hz, 4H), 7.47 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 4H), 7.25 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 4H), 7.12 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H), 1.37 (s, 18H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) : 190.5, 153.4, 150.5, 145.2, 137.9, 137.5, 131.5, 129.5, 128.3, 126.7, 126.5, 126.0, 120.0, 34.7, 31.5.

HR-MS (MALDI-TOF) m/z $[\text{M}]^+$ for $\text{C}_{39}\text{H}_{39}\text{NO}$: calc. 537.3026, found 537.3047.

$T_g = 77^\circ\text{C}$.

3-(4-(bis(4'-(*tert*-butyl)-[1,1'-biphényl]-4-yl)amino)phényl)-2-cyanoacrylic acid (8)



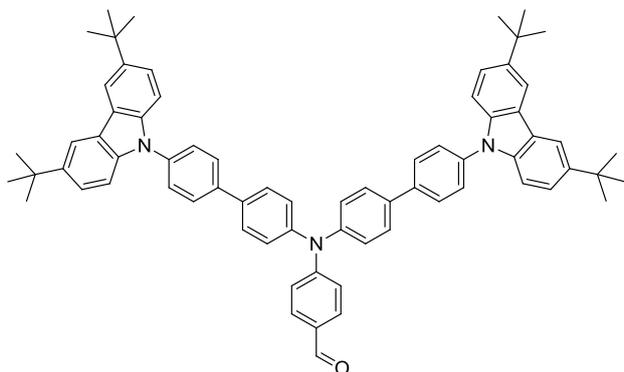
Le composé **7** (490 mg ; 0,91 mmol ; 1 éq.) est solubilisé dans de la pyridine anhydre (10 mL) et de l'acide acétique glacial (2 mL). Ce mélange est placé sous atmosphère inerte. De l'acide cyanoacétique (125 mg ; 1,47 mmol ; 1,6 éq.) ainsi que quelques cristaux d'acétate d'ammonium sont ajoutés. Ce mélange est porté à 80°C pendant 12h. Le produit obtenu est précipité par ajout d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 1 mol/L et isolé par essorage sur filtre Büchner pour obtenir un solide rouge vif (520 mg ; 0,86 mmol ; 95 %).

RMN ^1H (DMSO, 400 MHz) : 8.15 (s, 1H), 7.96 (d, $^3J(\text{H,H}) = 9.1$ Hz, 2H), 7.70 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.6$ Hz, 4H), 7.60 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.6$ Hz, 4H), 7.48 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.6$ Hz, 4H), 7.29 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.6$ Hz, 4H), 7.01 (d, $^3J(\text{H,H}) = 9.1$ Hz, 2H), 1.37 (s, 18H).

RMN ^{13}C (DMSO, 100 MHz) : 164.0, 153.1, 151.4, 149.9, 144.3, 137.1, 136.4, 132.9, 130.1, 128.0, 126.5, 126.2, 125.7, 123.4, 119.0, 117.0, 98.5, 34.2, 31.1.

HR-MS (MALDI-TOF) m/z $[\text{M}]^+$ for $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2$: calc. 604.3084, found 604.3070.

4-(bis(4'-(3,6-di-*tert*-butyl-9H-carbazol-9-yl)-[1,1'-biphényl]-4-yl)amino)benzaldehyde (9)



Le composé **Br-CHO** (100 mg ; 0,23 mmol ; 1 équ.) et le composé **6** (230 mg ; 0,48 mmol ; 2 équ.) sont solubilisés dans du THF anhydre (3 mL) et sont placés sous atmosphère inerte. Le ligand dppf (19 mg ; 35 μ mol ; 0,15 équ.), de l'acétate de palladium (10 mg ; 44 μ mol ; 0,19 équ.) et une solution aqueuse (0,5 mL) de carbonate de sodium à 2 mol/L sont ajoutés au milieu réactionnel. Ce mélange est porté à 70°C pendant 12h. La phase organique est

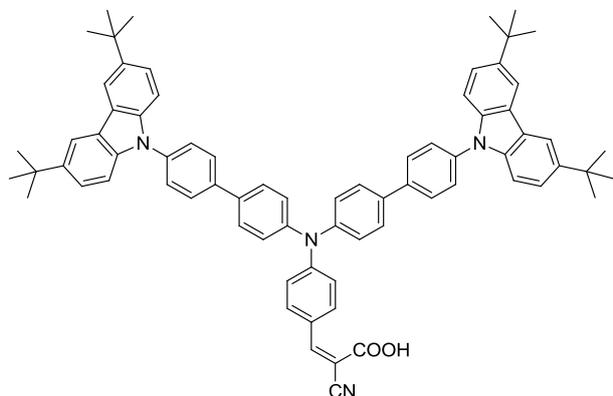
lavée deux fois avec une solution aqueuse saturée en NaCl, séchée sur Na₂SO₄, filtrée sur coton puis le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif. Le solide brun obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : EP/DCM 1/4) pour obtenir un solide jaune vif (200 mg ; 0,2 mmol ; 87 %).

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) : 9.88 (s, 1H), 8.16 (d, ⁴J(H,H) = 1.4 Hz, 4H), 7.81 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 4H), 7.78 (d, ³J(H,H) = 9.5 Hz, 2H), 7.71 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 4H), 7.65 (d, ³J(H,H) = 8.5 Hz, 4H), 7.49 (dd, ³J(H,H) = 8.7 Hz, ⁴J(H,H) = 1.9 Hz, 4H), 7.43 (d, ³J(H,H) = 8.5 Hz, 4H), 7.36 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 4H), 7.22 (d, ³J(H,H) = 8.7 Hz, 2H), 1.48 (s, 36H).

RMN ¹³C (CDCl₃, 300 MHz) : 190.8, 143.3, 139.5, 139.0, 137.8, 133.2, 131.7, 128.7, 128.4, 127.9, 127.3, 126.7, 126.6, 124.0, 123.8, 120.7, 120.2, 116.6, 109.5, 35.1, 32.4.

HR-MS (MALDI-TOF) m/z [M]⁺ for C₇₁H₆₉N₃O: calc. 980.5513, found 980.5536.

3-(4-(bis(4'-(3,6-di-*tert*-butyl-9H-carbazol-9-yl)-[1,1'-biphényl]-4-yl)amino)phényl)-2-cyanoacrylic acid (10)



Le composé **9** (550 mg ; 0,56 mmol ; 1 équ.) est solubilisé dans de la pyridine anhydre (13 mL) et de l'acide acétique glacial (1,5 mL) puis ce mélange est placé sous atmosphère inerte. Une quantité catalytique d'acétate d'ammonium ainsi que de l'acide cyanoacétique (100 mg ; 1,18 mmol ; 2,1 équ.) sont ajoutés. Ce mélange est porté à 70°C pendant 12h. La phase organique est précipitée par ajout d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 1 mol/L puis essoré

sur Büchner pour obtenir un solide rouge foncé après séchage sous vide (595 mg ; 0,56 mmol ; 100 %).

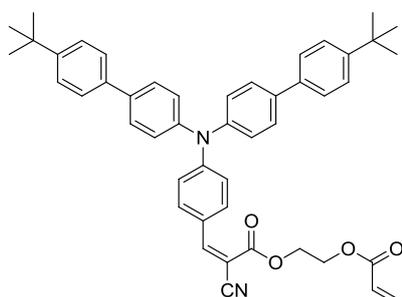
RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) : 8.18 (s, 1H), 8.17 (d, $^4J(\text{H,H}) = 1.4$ Hz, 4H), 7.97 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.9$ Hz, 2H), 7.82 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.5$ Hz, 4H), 7.72 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.5$ Hz, 4H), 7.66 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.5$ Hz, 4H), 7.49 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.7$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.8$ Hz, 4H), 7.42 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.6$ Hz, 4H), 7.38 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.6$ Hz, 4H), 7.18 (d, $^3J(\text{H,H}) = 9.0$ Hz, 2H), 1.48 (s, 36H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) : 167.2, 155.0, 152.5, 145.1, 143.0, 139.2, 138.6, 137.6, 137.5, 133.6, 128.5, 128.2, 127.0, 126.7, 123.7, 123.5, 120.0, 116.3, 109.3, 34.8, 32.0.

HR-MS (MALDI-TOF) m/z $[\text{M}]^+$ for $\text{C}_{74}\text{H}_{70}\text{N}_4\text{O}_2$: calc. 1046.5493, found 1046.5518.

2-(acryloyloxy)éthyl cyanoacrylate (f-Acr)

3-(4-(bis(4'-(*tert*-butyl)-[1,1'-biphényl]-4-yl)amino)phényl)-2-



Le composé **8** (200 mg ; 0,33 mmol ; 1 éq.), le 2-hydroxyéthylacrylate (0,1 mL ; 0,86 mmol ; 2,6 éq.) et le 4-diméthylaminopyridinium de *p*-toluenesulfonate (50 mg ; 0,17 mmol ; 0,5 éq.) sont solubilisés dans du toluène anhydre (10 mL). Cette solution est refroidit à 0°C et placée sous atmosphère inerte, puis le *n,n*-diisopropylcarbodiimide (0,1 mL ; 0,66 mmol ; 2 éq.) dilué dans du dichlorométhane anhydre (12 mL) est ajouté goutte à goutte. Le milieu

réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante pendant 12h. La phase organique est lavée deux fois à l'eau distillée, séchée sur Na_2SO_4 , filtrée sur coton puis le solvant est évaporée à l'évaporateur rotatif. Le solide orange obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : 2% d'acétate d'éthyle dans l'éther de pétrole) pour obtenir un solide amorphe de couleur orange (200 mg ; 0,26 mmol ; 80 %).

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) : 8.11 (s, 1H), 7.89 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.9$ Hz, 2H), 7.52 (m, 12H), 7.26 (d, 4H), 7.09 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.9$ Hz, 2H), 6.46 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 17.3$ Hz, $^2J(\text{H,H}) = 1.3$ Hz, 1H), 6.16 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 17.3$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 10.4$ Hz, 1H), 5.88 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 10.4$, $^2J(\text{H,H}) = 1.2$ Hz, 1H), 4.53 (m, 2H), 4.48 (m, 2H), 1.37 (s, 18H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) : 166.1, 165.9, 163.7, 154.6, 152.6, 150.6, 144.6, 138.4, 137.4, 133.6, 131.7, 128.4, 128.0, 126.7, 126.0, 123.6, 119.6, 116.7, 96.7, 63.8, 62.1, 34.7, 31.5.

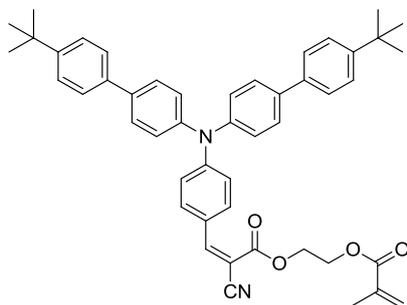
HR-MS (MALDI-TOF) m/z $[\text{M}]^+$ for $\text{C}_{47}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_4$: calc. 702.3452, found 702.3449.

$T_g = 41^\circ\text{C}$.

UV-Vis (toluène), λ_{max} (ϵ_{max} ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)) : 445 ($3,44\cdot 10^4$) ; 325 ($2,23\cdot 10^4$) nm.

λ_{em} (ϕ_f) : 589 (0,31) nm.

2-(méthacryloyloxy)éthyl 3-(4-(bis(4'-(*tert*-butyl)-[1,1'-biphényl]-4-yl)amino)phényl)-2-cyanoacrylate (f-Meth)



Le composé **f-Meth** est préparé selon la même procédure que pour le composé **f-Acr** avec les réactifs suivants : le composé **8** (200 mg ; 0,33 mmol ; 1 éq.), le 2-hydroxyéthylméthacrylate (0,1 mL ; 0,82 mmol ; 2,5 éq.), le 4-diméthylaminopyridinium de p-toluenesulfonate (50 mg ; 0,17 mmol ; 0,5 éq.) dilués dans du dichlorométhane anhydre (10 mL) et le n,n-diisopropylcarbodiimide (0,1 mL ; 0,66 mmol ; 2 éq.) dilué dans du dichlorométhane anhydre (12 mL). Le produit obtenu est purifié de la même manière que le composé **f-Acr** pour obtenir un solide amorphe de couleur orange (80 mg ; 0,11 mmol ; 33%).

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) : 8.11 (s, 1H), 7.90 (d, $^3J(\text{H,H}) = 9.0$ Hz, 2H), 7.52 (m, 12H), 7.26 (d, 4H), 7.09 (d, $^3J(\text{H,H}) = 9.0$ Hz, 2H), 6.16 (m, 1H), 5.60 (m, 1H), 4.55 (m, 2H), 4.45 (m, 2H), 1.96 (s, 3H), 1.37 (s, 18H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) : 168.7, 167.3, 163.7, 154.6, 152.6, 150.6, 144.6, 138.4, 137.4, 136.0, 133.5, 128.4, 126.7, 126.5, 126.0, 123.6, 119.6, 116.6, 96.7, 63.7, 62.3, 34.7, 31.5, 18.4.

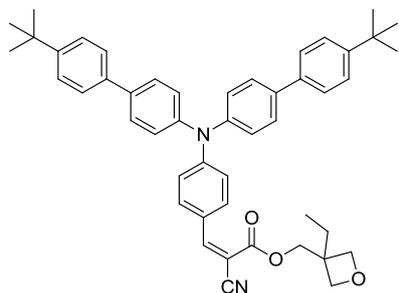
HR-MS (ESI) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$ for $\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_4$: calc. 739.3520, found 739.3515.

$T_g = 36^\circ\text{C}$.

UV-Vis (toluene), λ_{max} (ϵ_{max} ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)) : 445 ($2,92\cdot 10^4$) ; 325 ($1,90\cdot 10^4$) nm.

λ_{em} (ϕ_f) : 585 (0,33) nm.

(3-éthylxétan-3-yl)méthyl 3-(4-(bis(4'-(*tert*-butyl)-[1,1'-biphényl]-4-yl)amino)phényl)-2-cyanoacrylate (f-Ox)



Le composé **f-Ox** est préparé selon la même procédure que pour le composé **f-Acr** avec les réactifs et solvants suivants : le composé **8** (300 mg ; 0,5 mmol ; 1 éq.), le 2-éthylxétaneméthanol (85 μL , 0,74 mmol, 1,5 éq.), le 4-diméthylaminopyridinium de p-toluenesulfonate (74 mg ; 0,25 mmol ; 0,5 éq.) dilués dans du dichlorométhane anhydre (8 mL), et le n,n-diisopropylcarbodiimide (116 μL , 0,74 mmol) dilué dans du dichlorométhane anhydre (3 mL). Le produit obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : EP/AcOEt 9/1) pour obtenir un solide amorphe de couleur orange (120 mg ; 0,17 mmol ; 34 %).

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) : 8.12 (s, 1H), 7.89 (d, $^3J(\text{H,H}) = 9.0$ Hz, 2H), 7.53 (m, 12H), 7.26 (d, 4H), 7.09 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.9$ Hz, 2H), 4.52 (d, $^2J(\text{H,H}) = 6.3$ Hz, 2H), 4.48 (m, 4H), 1.85 (q, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, 2H), 1.37 (s, 18H), 0.96 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) : 163.8, 154.4, 152.5, 150.5, 144.5, 138.3, 137.3, 133.4, 128.3, 126.6, 125.8, 123.5, 119.5, 116.5, 96.5, 77.9, 68.0, 42.9, 34.6, 31.4, 29.7, 8.2.

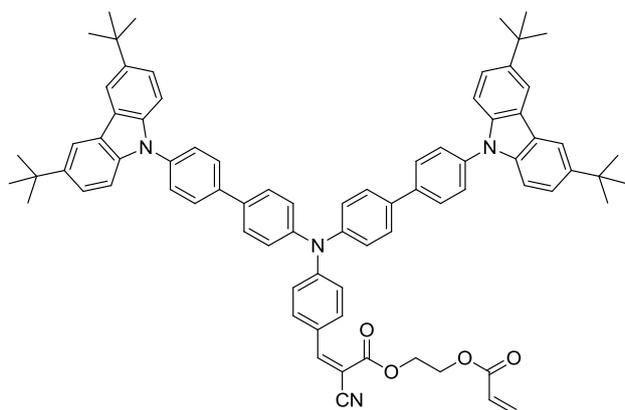
HR-MS (ESI) m/z $[M+Na]^+$ for $C_{48}H_{50}N_2O_3$: calc. 725.37136, found 725.37164.

$T_g = 57^\circ\text{C}$.

UV-Vis (toluene), λ_{max} (ϵ_{max} (L.mol⁻¹.cm⁻¹)) : 445 (2,77.10⁴) ; 325 (1,95.10⁴) nm.

λ_{em} (ϕ_f) : 585 (0,28) nm.

2-(acryloyloxy)éthyl 3-(4-(bis(4'-(3,6-di-*tert*-butyl-9H-carbazol-9-yl)-[1,1'-biphényl]-4-yl)amino)phényl)-2-cyanoacrylate (Carb-Acr)



Le composé **10** (581 mg ; 0,55 mmol ; 1 éq.), le 2-hydroxyéthylacrylate (100 μL ; 0,87 mmol ; 1,6 éq.) et le 4-diméthylaminopyridinium de *p*-toluenesulfonate (86 mg ; 0,29 mmol ; 0,5 éq.) sont solubilisés dans du dichlorométhane anhydre (20 mL). Cette solution est refroidie à 0°C et placée sous atmosphère inerte. Du *n,n*-diisopropylcarbodiimide (173 μL ; 1,1 mmol ; 2 éq.) préalablement dilué dans du

dichlorométhane anhydre (2 mL) est ajouté au goutte à goutte, puis la réaction est laissée sous agitation à température ambiante pendant 12h. La phase organique est lavée deux fois avec une solution aqueuse saturée en NaCl, séché sur Na_2SO_4 , filtrée sur coton puis le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif. Le solide orange obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : EP/AcOEt 9/1) pour obtenir un solide orange vif (210 mg ; 0,18 mmol ; 33 %).

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) : 8.18 (d, ⁴ $J(\text{H,H}) = 1.6$ Hz, 5H), 7.97 (d, ³ $J(\text{H,H}) = 9.0$ Hz, 2H), 7.82 (d, ³ $J(\text{H,H}) = 8.5$ Hz, 4H), 7.72 (d, ³ $J(\text{H,H}) = 8.6$ Hz, 4H), 7.66 (d, ³ $J(\text{H,H}) = 8.4$ Hz, 4H), 7.50 (dd, ³ $J(\text{H,H}) = 8.7$ Hz, ⁴ $J(\text{H,H}) = 1.8$ Hz, 4H), 7.44 (d, ³ $J(\text{H,H}) = 8.6$ Hz, 4H), 7.37 (d, ³ $J(\text{H,H}) = 8.5$ Hz, 4H), 7.19 (d, ³ $J(\text{H,H}) = 8.9$ Hz, 2H), 6.49 (dd, ³ $J(\text{H,H}) = 17.3$, ² $J(\text{H,H}) = 1.3$ Hz, 1H), 6.19 (dd, ³ $J(\text{H,H}) = 17.3$, ³ $J(\text{H,H}) = 10.4$ Hz, 1H), 5.90 (dd, ³ $J(\text{H,H}) = 10.4$ Hz, ² $J(\text{H,H}) = 1.4$ Hz, 1H), 4.59-4.56 (m, 2H), 4.52-4.49 (m, 2H), 1.50 (s, 36H).

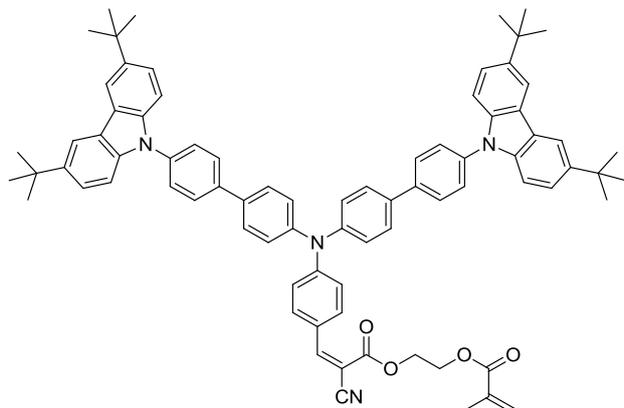
RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) : 165.9, 163.4, 154.5, 152.3, 145.1, 143.0, 139.2, 138.6, 137.6, 137.5, 133.5, 131.6, 128.5, 128.2, 127.9, 127.0, 126.6, 124.0, 123.7, 123.5, 120.0, 116.4, 116.31, 109.3, 97.2, 63.8, 62.0, 34.8, 32.1.

HR-MS (MALDI-TOF) m/z $[M]^+$ for $C_{79}H_{76}N_4O_4$: calc. 1144.5861, found 1144.5817.

$T_g = 174^\circ\text{C}$

UV-Vis (toluene), λ_{max} (ϵ_{max} (L.mol⁻¹.cm⁻¹)) : 443 (3,92.10⁴) ; 350 (5,03.10⁴) nm.

λ_{em} (ϕ_f) : 577 (0,31) nm.

2-(méthacryloyloxy)éthyl**3-(4-(bis(4'-(3,6-di-*tert*-butyl-9H-carbazol-9-yl)-[1,1'-biphényl]-4-yl)amino)phényl)-2-cyanoacrylate (Carb-Meth)**

Le composé **10** (150 mg ; 0,14 mmol ; 1 éq.), le 2-hydroxyéthylméthacrylate (26 μ L, 0,22 mmol ; 1,6 éq.) et le 4-diméthylaminopyridinium de p-toluenesulfonate (21 mg ; 72 μ mol ; 0,5 éq.) sont solubilisés dans du dichlorométhane anhydre (4 mL). Cette solution est refroidie à 0°C et placée sous atmosphère inerte. Du n,n-diisopropylcarbodiimide (46 μ L ; 0,29 mmol ; 2 éq.) préalablement dilué dans du dichlorométhane anhydre (1,5 mL) est

ajouté au goutte à goutte, puis la réaction est laissée sous agitation à température ambiante pendant 12h. La phase organique est lavée deux fois avec une solution aqueuse saturée en NaCl, séchée sur Na₂SO₄, filtrée sur coton puis le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif. Le solide orange obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : EP/AcOEt 9/1) pour obtenir un solide orange vif (100 mg ; 0,084 mmol ; 60 %).

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) : 8.17 (d, ⁴J(H,H) = 1.6 Hz, 5H), 7.95 (d, ³J(H,H) = 9.0 Hz, 2H), 7.81 (d, ³J(H,H) = 8.5 Hz, 4H), 7.71 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 4H), 7.65 (d, ³J(H,H) = 8.5 Hz, 4H), 7.50 (dd, ³J(H,H) = 8.7 Hz, ⁴J(H,H) = 1.8 Hz, 4H), 7.43 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 4H), 7.37 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 4H), 7.18 (d, ³J(H,H) = 9.0 Hz, 2H), 6.18 (m, 1H), 5.62 (m, 1H), 4.58 (m, 2H), 4.47 (m, 2H), 1.98 (s, 3H), 1.48 (s, 36H).

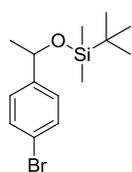
RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) : 167.2, 163.4, 154.4, 152.3, 145.1, 142.1, 140.1, 139.2, 138.6, 137.5, 137.5, 135.9, 135.8, 133.4, 128.4, 128.2, 127.0, 126.6, 126.4, 123.6, 123.5, 120.0, 116.3, 109.3, 97.2, 63.7, 62.1, 34.8, 32.0, 18.32.

HR-MS (ESI) m/z [M+Na]⁺ for C₈₀H₇₈N₄O₄: calc. 1158.6018, found 1158.6006.

T_g = 125°C.

UV-Vis (toluene), λ_{max} (ϵ_{max} (L.mol⁻¹.cm⁻¹)) : 443 (3,90.10⁴) ; 350 (6,02.10⁴) nm.

λ_{em} (ϕ_f) : 577 (0,29) nm.

(1-(4-bromophényl)éthoxy)(*tert*-butyl)diméthylsilane (11)

L'alcool 4-bromo- α -méthylbenzylique (5 g ; 25 mmol, 1 éq.) et la DMAP (une pointe de spatule) sont solubilisés dans du n,n-diméthylformamide anhydre (10 mL). L'imidazole (5 g ; 74 mmol ; 3,5 éq.) est ajouté à cette solution. Après dissolution complète de ce dernier, le chlorure de t-butyltriméthylsilane (4,5 g ; 30 mmol ; 1,2 éq.) est ajouté à cette solution. Après deux jours d'agitation à température ambiante, le milieu réactionnel est dilué par addition de dichlorométhane, lavé quatre fois avec une solution aqueuse saturée en NaCl, séché sur Na₂SO₄, filtré sur coton puis concentré à l'évaporateur rotatif. Cette huile jaune clair est purifiée par distillation au four boule à boule (0,1

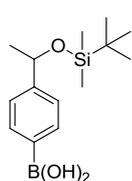
mbar ; chauffage à 70°C ; la fraction restante dans la première boule correspond au produit désiré) pour obtenir une huile limpide (7,43 g ; 23,5 mmol ; 94 %).

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) : 7.42 (d, ³J(H,H) = 8.5 Hz, 2H), 7.20 (d, ³J(H,H) = 8.5 Hz, 2H), 4.81 (q, ³J(H,H) = 6.3 Hz, 1H), 1.37 (d, ³J(H,H) = 6.4 Hz, 3H), 0.89 (s, 9H), 0.04 (s, 3H), -0.04 (s, 3H).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) : 146.0, 131.2, 127.0, 120.4, 70.3, 27.2, 25.8, 18.1, -2.9, -4.9.

Anal. elem. : C (51,9) ; H (6,77). calc. : C (51,81) ; H (7,16) pour C₁₄H₂₃BrOSi + 0,15 CH₂Cl₂.

Acide (4-(1-((*tert*-butyldiméthylsilyl)oxy)éthyl)phényl)boronique (12)

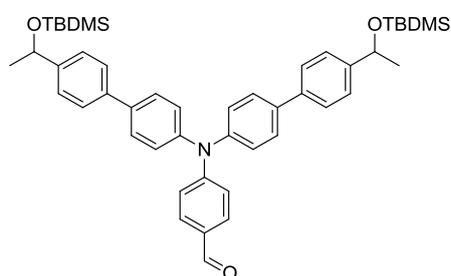


Le composé **11** (3,1 g ; 9,84 mmol ; 1 éq.) est solubilisé dans du THF anhydre (20 mL) et placé sous atmosphère inerte. Cette solution est refroidie à -80°C puis une solution de n-butyllithium à 1,6 mol.L⁻¹ dans l'hexane (8 mL ; 12,8 mmol ; 1,3 éq.) est ajoutée goutte à goutte. Après une heure d'agitation à -80°C, le triisopropylborate (9 mL ; 39,4 mmol ; 4 éq.) est ajouté au goutte à goutte. Le mélange réactionnel est lentement ramené à température ambiante pendant trois heures puis laissé sous agitation à température ambiante pendant une heure. Le pH de ce milieu réactionnel est ramené à 3-4 par addition d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 1 mol.L⁻¹. La phase organique est lavée deux fois avec une solution aqueuse saturée en NaCl, séchée sur Na₂SO₄, filtré sur coton, puis concentré à l'évaporateur rotatif. L'huile limpide obtenue (2,71 g ; 9,54 mmol ; 97 %) est utilisée tel quel sans purification ultérieure.

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) : 8.19 (d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, 2H), 7.47 (d, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 2H), 4.95 (q, ³J(H,H) = 6.3 Hz, 1H), 1.46 (d, ³J(H,H) = 6.4 Hz, 3H), 0.93 (s, 9H), 0.08 (s, 3H), 0.00 (s, 3H).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) : 151.7, 135.6, 124.8, 70.9, 27.2, 25.9, 18.3, -4.8.

4-(bis(4'-(1-((*tert*-butyldiméthylsilyl)oxy)éthyl)-[1,1'-biphényl]-4-yl)amino)benzaldéhyde (13)



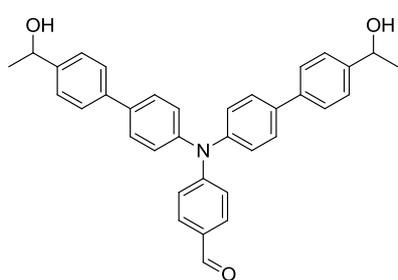
Le composé **Br-CHO** (195 mg ; 0,46 mmol, 1 éq.) est solubilisé dans du toluène désoxygéné (9 mL) et placé sous atmosphère inerte. La tri-*o*-tolylphosphine (29 mg ; 97 μmol ; 0.21 éq.) et l'acétate de palladium (II) (7 mg ; 32 μmol ; 0.07 éq.) sont ajoutés à ce mélange. Après 2 minutes d'agitation, une solution du composé **12** (326 mg ; 1,16 mmol ; 2,5 éq.) dans du méthanol désoxygéné (2 mL) est ajouté au milieu réactionnel, suivi d'une solution aqueuse (1 mL) d'hydroxyde de potassium (160 mg ; 2,8 mmol ; 6 éq.). Le milieu réactionnel est alors chauffé à 70°C sous atmosphère inerte pendant 12 heures. Après refroidissement, la phase organique est lavée deux fois avec une solution aqueuse saturée en NaCl, séchée sur MgSO₄, filtrée sur coton puis concentrée à l'évaporateur rotatif. Le solide visqueux brun obtenu est alors purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : éther de pétrole/dichlorométhane 1/4) pour donner un solide jaune fluorescent dans le vert (260 mg ; 0,35 mmol ; 76 %).

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) : 9.84 (s, 1H), 7.72 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.7$ Hz, 2H), 7.58 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.6$ Hz, 4H), 7.55 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.2$ Hz, 4H), 7.40 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.2$ Hz, 4H), 7.25 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.3$ Hz, 4H), 7.13 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.8$ Hz, 2H), 4.92 (q, $^3J(\text{H,H}) = 6.5$ Hz, 2H), 1.44 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.3$ Hz, 6H), 0.92 (s, 18H), 0.07 (s, 6H), 0.00 (s, 6H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) : 190.6, 153.3, 146.3, 145.3, 138.7, 137.9, 131.5, 129.5, 128.3, 126.7, 126.4, 125.9, 120.0, 70.7, 27.4, 26.0, 18.4, -4.64.

HR-MS (MALDI-TOF) m/z $[\text{M}]^+$ for $\text{C}_{47}\text{H}_{59}\text{NO}_3\text{Si}_2$: calc. 742.4106, found 742.4133.

4-(bis(4'-(1-hydroxyéthyl)-[1,1'-biphényl]-4-yl)amino)benzaldéhyde (14)



Le composé **13** (1,94 g ; 3,77 mmol ; 1 éq.) est solubilisé dans du THF anhydre (70 mL), puis une solution de fluorure de tetrabutylammonium à 1 mol.L^{-1} dans le THF (9,4 mL ; 9,4 mmol ; 2,5 éq.) est ajouté à ce mélange. Ce mélange est laissé sous agitation pendant 12 heures. La phase organique est alors extraite au dichlorométhane, lavée deux fois avec une solution aqueuse saturée de NaCl, séchée sur MgSO_4 , filtrée sur coton puis concentrée à l'évaporateur rotatif. L'huile brun-vert

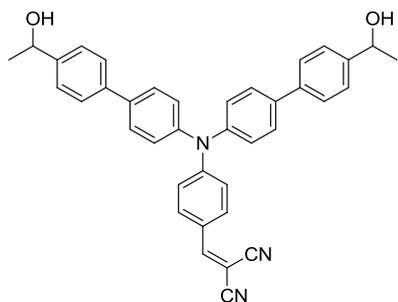
obtenue est diluée dans de l'acétonitrile puis lavée deux fois à l'aide d'hexane avant d'être de nouveau concentré à l'évaporateur rotatif pour donner un solide amorphe jaune clair (1,42 g ; 2,76 mmol ; 73 %).

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) : 9.84 (s, 1H), 7.73 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.8$ Hz, 2H), 7.60 (d, $^3J(\text{H,H}) = 3.9$ Hz, 4H), 7.57 (d, $^3J(\text{H,H}) = 4.2$ Hz, 4H), 7.46 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.2$ Hz, 4H), 7.27 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.4$ Hz, 4H), 7.15 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.7$ Hz, 2H), 4.97 (q, $^3J(\text{H,H}) = 6.3$ Hz, 2H), 1.55 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.5$ Hz, 6H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) : 190.5, 153.1, 145.3, 144.9, 139.5, 137.5, 131.4, 129.5, 128.3, 127.0, 126.3, 126.0, 120.1, 70.2, 25.2.

HR-MS (MALDI-TOF) m/z $[\text{M}]^+$ for $\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{NO}_3$: calc. 513.2298, found 513.2293.

2-(4-(bis(4'-(1-hydroxyéthyl)-[1,1'-biphényl]-4-yl)amino)benzylidène)malononitrile (15)



Le composé **14** (2,22 g ; 4,32 mmol ; 1 éq.) est solubilisé dans de la pyridine anhydre (35 mL) et de l'acide acétique glacial (21 mL). Une pointe de spatule d'acétate d'ammonium et le malononitrile (600 mg ; 9,07 mmol ; 2 éq.) sont ajoutés. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation et sous atmosphère inerte pendant 12 heures. Le produit obtenu est précipité par ajout d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1} . Le solide obtenu est isolé par

filtration sur Buchner puis lavé abondamment à l'eau distillée. On obtient un solide rouge vif après déshydratation (2,38 g, 98 %).

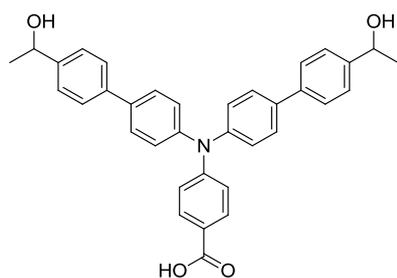
RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) : 7.78 (d, $^3J(\text{H,H}) = 9.0$ Hz, 2H), 7.61 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.0$ Hz, 4H), 7.58 (d,

$^3J(\text{H,H}) = 5.5 \text{ Hz}$, 4H), 7.54 (s, 1H), 7.47 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.2 \text{ Hz}$, 4H), 7.29 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.5 \text{ Hz}$, 4H), 7.08 (d, $^3J(\text{H,H}) = 9.0 \text{ Hz}$, 2H), 4.97 (q, $^3J(\text{H,H}) = 6.4 \text{ Hz}$, 2H), 1.55 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.5 \text{ Hz}$, 6H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) : 157.9, 153.2, 145.1, 144.3, 141.8, 139.2, 138.6, 133.1, 128.5, 127.1, 126.8, 126.0, 123.2, 119.1, 75.9, 70.1, 25.2.

HR-MS (MALDI-TOF) m/z $[\text{M}]^+$ for $\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_2$: calc. 561.2411, found 561.2429.

4-(bis(4'-(1-hydroxyéthyl)-[1,1'-biphényl]-4-yl)amino)benzoic acid (16)



L'hydroxyde de sodium (6,7 g ; 169 mmol ; 50 éq.) est solubilisé dans de l'éthanol absolu (330 mL). Cette solution est placée sous atmosphère inerte, puis l'oxyde d'argent I (3,12 g ; 13,5 mmol ; 4 éq.) est ajouté. Le composé **14** (2,5 g ; 3,37 mmol ; 1 éq.) est solubilisé dans du toluène anhydre (24 mL) et placé sous atmosphère inerte. Cette solution est ajoutée au milieu réactionnel goutte à goutte. La réaction est maintenue sous agitation et sous atmosphère inerte pendant 12 heures.

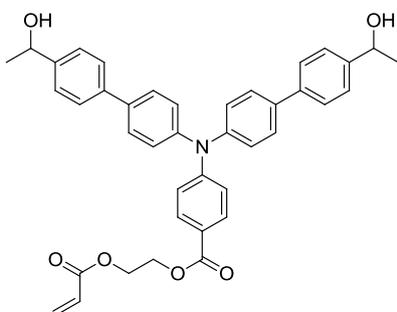
Une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 3 mol.L⁻¹ est ajoutée goutte à goutte afin de diminuer le pH du milieu réactionnel et de déprotéger les alcools. Après une heure d'agitation, la phase organique est extraite à l'acétate d'éthyle, lavée une fois à l'eau distillée, séchée sur MgSO_4 , filtrée sur coton puis concentrée à l'évaporateur rotatif. Le solide blanchâtre fluorescent dans le vert est utilisé tel quel sans purification ultérieure (1,77 g ; 3,34 mmol ; 99 %).

RMN ^1H (DMSO, 300 MHz) : 7.83 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.8 \text{ Hz}$, 2H), 7.67 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.7 \text{ Hz}$, 4H), 7.61 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.3 \text{ Hz}$, 4H), 7.42 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.3 \text{ Hz}$, 4H), 7.21 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.6 \text{ Hz}$, 4H), 7.01 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.8 \text{ Hz}$, 2H), 4.76 (q, $^3J(\text{H,H}) = 6.4 \text{ Hz}$, 2H), 1.35 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.4 \text{ Hz}$, 6H).

RMN ^{13}C (DMSO, 75 MHz) : 183.7, 150.6, 146.4, 145.4, 137.7, 136.0, 130.9, 129.9, 127.9, 126.0, 125.9, 125.6, 120.2, 67.8, 25.9.

HR-MS (MALDI-TOF) m/z $[\text{M}]^+$ for $\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{NO}_4$: calc. 529.2248, found 529.2244.

2-(acryloyloxy)éthyl 4-(bis(4'-(1-hydroxyéthyl)-[1,1'-biphényl]-4-yl)amino)benzoate (17)



Le composé **16** (100 mg ; 0,19 mmol ; 1 éq.), la DPTS (30 mg ; 0,1 mmol ; 0,5 éq.) et le 2-hydroxyéthylacrylate (44 μL ; 0,28 mmol ; 2 éq.) sont solubilisés dans du dichlorométhane anhydre (4 mL). Ce mélange est placé sous atmosphère inerte et refroidi à 0°C à l'aide d'un bain de glace. Le DIPC (39 μL ; 0,25 mmol ; 1,3 éq.) est préalablement dilué dans du dichlorométhane anhydre (500 μL) puis est ajouté au goutte à goutte. La réaction est laissée sous agitation à température ambiante pendant 12h avant d'être retraitée par lavage à l'aide

d'une solution aqueuse saturée en NaCl. La phase organique est séchée sur Na_2SO_4 , filtrée sur coton puis le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif. Le solide brun résultant est purifié par

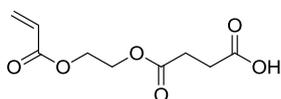
chromatographie sur gel de silice (éluant : EP/AcOEt 1/1) afin d'obtenir un solide blanc fluorescent dans le bleu (50 mg ; 81,6 μ mol ; 43 %).

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) : 7.90 (d, $^3J(\text{H,H}) = 9.0$ Hz, 2H), 7.58 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.4$ Hz, 4H), 7.54 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.7$ Hz, 4H), 7.45 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.1$ Hz, 4H), 7.23 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.7$ Hz, 4H), 7.10 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.9$ Hz, 2H), 6.44 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 17.3$ Hz, $^2J(\text{H,H}) = 1.5$ Hz, 1H), 6.15 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 17.3$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 10.4$ Hz, 1H), 5.85 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 10.4$, $^2J(\text{H,H}) = 1.5$ Hz, 1H), 4.96 (q, $^3J(\text{H,H}) = 6.4$ Hz, 2H), 4.56 – 4.51 (m, 2H), 4.51 – 4.45 (m, 2H), 1.54 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.5$ Hz, 6H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) : 166.1, 166.0, 151.9, 145.8, 144.8, 139.6, 136.9, 131.4, 131.1, 128.1, 128.1, 126.9, 125.9, 125.9, 122.1, 120.6, 70.2, 62.4, 62.3, 25.2.

HR-MS (MALDI-TOF) m/z $[\text{M}]^+$ for $\text{C}_{40}\text{H}_{37}\text{NO}_6$: calc. 627.2615, found 627.2600.

4-(2-(acryloyloxy)éthoxy)-4-oxobutanoic acid (18)



L'anhydride succinique (26,2 g ; 262 mmol ; 5 éq.) est solubilisé dans du dichlorométhane anhydre (200 mL). Cette solution est placée sous atmosphère inerte avant d'ajouter le 2-hydroxyéthylacrylate (6 mL ; 52,3 mmol ; 1 éq.) et la triéthylamine (10 mL ; 72,3 mmol ; 5 éq.). La

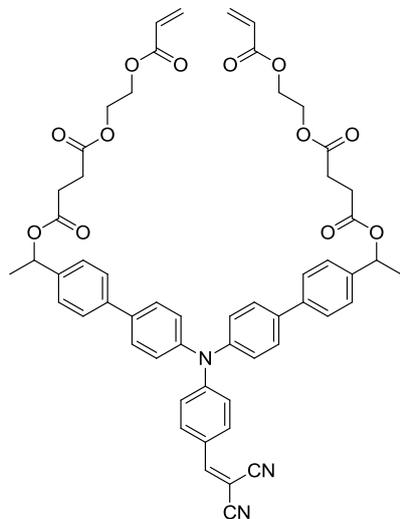
réaction est laissée sous agitation et sous atmosphère inerte pendant 12h. Le milieu réactionnel est alors lavé à l'aide d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 3 mol.L $^{-1}$. La phase organique est séchée sur MgSO_4 , puis concentrée à l'évaporateur rotatif. L'huile brune obtenue est alors diluée dans de l'éther diéthylique et laissée dans un bain de glace pendant 1h. Les cristaux blancs formés sont éliminés par filtration sur Büchner afin d'obtenir une huile brun-clair après évaporation du solvant (9.16 g ; 40,4 mmol ; 81 %). Ce composé est stabilisé par addition d'une pointe de spatule d'hydroquinone.

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) : 6.44 (d, $^3J(\text{H,H}) = 17.3$ Hz, 1H), 6.14 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 17.3$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 10.4$ Hz, 1H), 5.87 (d, $^3J(\text{H,H}) = 10.4$ Hz, 1H), 4.36 (m, 4H), 2.68 (m, 4H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) : 177.0, 171.9, 165.9, 131.5, 127.9, 62.5, 62.1, 28.7, 28.7.

SM (ESI) : $[\text{M}+\text{Na}]^+ = 239.0522$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+_{\text{th}} = 235.0926$).

bis(2-(acryloyloxy)éthyl) O,O'-(((4-(2,2-dicyanovinyl)phényl)azanediy)bis([1,1'-biphényl]-4',4'-diyl))bis(éthane-1,1-diyl) disuccinate (f-vin-Acr)



Le composé **15** (730 mg ; 1,30 mmol ; 1 éq.), le DPTS (803 mg ; 3,9 mmol ; 1 éq.) et le composé **18** (1,12 g ; 5,2 mmol ; 4 éq.) sont solubilisés dans du dichlorométhane anhydre (20 mL) et placés sous atmosphère inerte. La DCC (803 mg ; 3,9 mmol ; 3 éq.) est solubilisé dans du dichlorométhane anhydre (2 mL) avant d'être ajouté goutte à goutte au milieu réactionnel préalablement refroidi à 0°C. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante pendant 12h avant d'être filtré sur Büchner, concentré à l'évaporateur rotatif puis solubilisé dans du toluène. Le précipité blanc formé est éliminé par filtration sur Büchner puis le solvant est de nouveau évaporé. Le solide rougeâtre résultant est alors purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : éther de pétrole/Acétate d'éthyle 6/4) afin d'obtenir un solide amorphe

rouge foncé (790 mg ; 0,82 mmol ; 63 %).

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) : 7.78 (d, ³J(H,H) = 9.0 Hz, 2H), 7.62 – 7.52 (m, 9H), 7.43 (d, ³J(H,H) = 8.2 Hz, 4H), 7.28 (d, ³J(H,H) = 8.2 Hz, 4H), 7.08 (d, ³J(H,H) = 9.0 Hz, 2H), 6.43 (dd, ³J(H,H) = 17.3 Hz, ²J(H,H) = 1.4 Hz, 2H), 6.13 (dd, ³J(H,H) = 17.3 Hz, ³J(H,H) = 10.4 Hz, 2H), 5.94 (q, ³J(H,H) = 6.6 Hz, 2H), 5.85 (dd, ³J(H,H) = 10.4 Hz, ²J(H,H) = 1.4 Hz, 2H), 4.39 – 4.29 (m, 8H), 2.71 – 2.65 (m, ³J(H,H) = 4.9 Hz, 8H), 1.58 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 6H).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) : 173.8, 172.1, 171.4, 165.9, 144.4, 140.8, 139.7, 139.6, 138.4, 133.0, 132.9, 131.5, 128.5, 127.9, 127.1, 126.8, 126.7, 123.3, 119.2, 72.5, 71.1, 62.4, 62.2, 29.4, 29.0, 22.2.

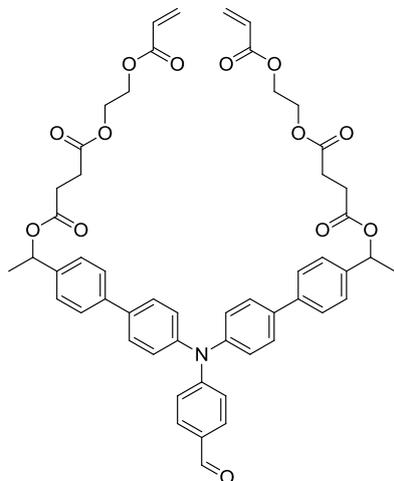
HR-MS (MALDI-TOF) m/z [M]⁺ for C₅₆H₅₁N₃O₁₂: calc. 957.3467, found 957.3498.

T_g = 12°C.

UV-Vis (toluene), λ_{max} (ε_{max} (L.mol⁻¹.cm⁻¹)) : 452 (3,02.10⁴) ; 323 (1,95.10⁴) nm.

λ_{em} (φ_f) : 585 (0,29) nm.

bis(2-(acryloyloxy)éthyl) O,O'-(((4-formylphényl)azanediyl)bis([1,1'-biphényl]-4',4'-diyl))bis(éthane-1,1-diyl) disuccinate (f-CHO-Acr)



Le composé **14** (1,42 g ; 2,76 mmol ; 1 éq.), le DPTS (811 mg ; 2,76 mmol ; 1 éq.) et le composé **18** (2,39 g ; 11 mmol ; 4 éq.) sont solubilisés dans du dichlorométhane anhydre (30 mL). Cette solution est placée sous atmosphère inerte puis refroidie à 0°C. La DCC (1,7 g ; 8,26 mmol ; 3 éq.) est solubilisée dans du dichlorométhane anhydre (5 mL) et ajoutée goutte à goutte au mélange précédent. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante pendant 12h avant d'être filtré sur Büchner, concentré à l'évaporateur rotatif puis solubilisé dans du toluène. Le précipité blanc formé est éliminé par filtration sur Büchner puis le solvant est de nouveau évaporé. Le solide blanchâtre obtenu est alors purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : dichlorométhane)

afin d'obtenir un solide amorphe vert clair (1,6 g ; 1,76 mmol ; 64 %).

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) : 9.84 (s, 1H), 7.73 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 2H), 7.56 (m, 8H), 7.42 (d, ³J(H,H) = 8.2 Hz, 4H), 7.26 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 4H), 7.14 (d, ³J(H,H) = 8.7 Hz, 2H), 6.43 (dd, ³J(H,H) = 17.3 Hz, ²J(H,H) = 1.5 Hz, 2H), 6.13 (dd, ³J(H,H) = 17.3, ³J(H,H) = 10.4 Hz, 2H), 5.94 (q, ³J(H,H) = 6.6 Hz, 2H), 5.85 (dd, ³J(H,H) = 10.4 Hz, ²J(H,H) = 1.5 Hz, 2H), 4.33 (m, 8H), 2.76-2.62 (m, 8H), 1.58 (d, ³J(H,H) = 6.5 Hz, 6H).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) : 190.4, 172.0, 171.4, 165.8, 153.0, 145.4, 140.5, 139.9, 137.3, 131.4, 131.3, 129.6, 128.3, 127.9, 126.9, 126.6, 126.2, 120.1, 72.5, 62.3, 62.1, 29.3, 28.9, 22.1.

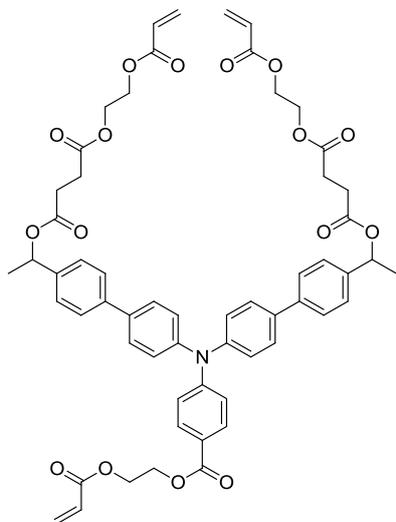
SM (ESI) : [M]⁺ = 910.3422 ([M]⁺_{th} = 910.3433).

T_g = 6°C.

UV-Vis (toluène), λ_{max} (ε_{max} (L.mol⁻¹.cm⁻¹)) : 370 (2,59.10⁴) ; 345 (3,10.10⁴) nm.

λ_{em} (φ_f) : 465 (0,37) nm.

(((4-((2-(acryloyloxy)éthoxy)carbonyl)phényl)azanediyloxy)bis([1,1'-biphényl]-4',4'-diyl))bis(éthane-1,1-diyl)) bis(2-(acryloyloxy)éthyl) disuccinate (f-ester-Acr)



Le composé **17** (440 mg ; 0,7 mmol ; 1 éq.), le DPTS (206 mg ; 0,7 mmol ; 1 éq.) et le composé **18** (605 mg ; 2,8 mmol ; 4 éq.) sont solubilisés dans du dichlorométhane anhydre (10 mL). Cette solution est placée sous atmosphère inerte puis refroidie à 0°C. La DCC est solubilisée dans du dichlorométhane anhydre (2 mL) et ajoutée goutte à goutte au mélange précédent. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante pendant 12h avant d'être filtré sur Büchner, concentré à l'évaporateur rotatif puis solubilisé dans du toluène. Le précipité blanc formé est éliminé par filtration sur Büchner puis le solvant est de nouveau évaporé. Le solide blanchâtre obtenu est alors purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : acétate d'éthyle/éther de pétrole 1/1) afin d'obtenir un solide

amorphe vert clair (300 mg ; 0,32 mmol ; 46 %).

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) : 7.90 (d, ³J(H,H) = 8.9 Hz, 2H), 7.56 (d, ³J(H,H) = 8.3 Hz, 4H), 7.53 (d, ³J(H,H) = 8.7 Hz, 4H), 7.41 (d, ³J(H,H) = 8.3 Hz, 4H), 7.23 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 4H), 7.10 (d, ³J(H,H) = 8.9 Hz, 2H), 6.45 (dd, ³J(H,H) = 17.3 Hz, ²J(H,H) = 1.5 Hz, 1H), 6.43 (dd, ³J(H,H) = 17.3 Hz, ²J(H,H) = 1.5 Hz, 2H), 6.15 (dd, ³J(H,H) = 17.4 Hz, ³J(H,H) = 10.3 Hz, 1H), 6.13 (dd, ³J(H,H) = 17.3 Hz, ³J(H,H) = 10.4 Hz, 2H), 5.94 (q, ³J(H,H) = 6.6 Hz, 2H), 5.86 (dd, ³J(H,H) = 10.4 Hz, ²J(H,H) = 1.8 Hz, 1H), 5.85 (dd, ³J(H,H) = 10.4, ²J(H,H) = 1.5 Hz, 2H), 4.54-4.52 (m, 2H), 4.50-4.47 (m, 2H), 4.36-4.30 (m, 8H), 2.75-2.62 (m, 8H), 1.58 (d, ³J(H,H) = 6.6 Hz, 6H).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) : 172.1, 171.4, 166.0, 166.0, 165.9, 151.9, 145.9, 140.4, 140.0, 136.7, 131.4, 131.4, 131.1, 128.2, 128.1, 127.9, 127.0, 126.6, 125.8, 122.3, 120.7, 72.6, 62.4, 62.3, 62.2, 29.4, 29.0, 22.1.

HR-MS (MALDI-TOF) m/z [M]⁺ for C₅₈H₅₇NO₁₆: calc. 1023.3672, found 1023.3661.

T_g = 2°C.

UV-Vis (toluene), λ_{max} (ε_{max} (L.mol⁻¹.cm⁻¹)) : 345 (3,55.10⁴) nm.

λ_{em} (φ_f) : 427 (0,30) nm.

S2. Caractérisations

S2.1. Spectres d'absorption et d'émission en solution et en film mince

Les spectres d'absorption en solution et en film minces sont enregistrés sur un spectrophotomètre UV-visible Cary 5E (Varian). Une sphère d'intégration DRA 2500 est utilisée pour les mesures en film et une lame de verre possédant les mêmes caractéristiques que celles des substrats utilisés sert de référence.

Les mesures en émission sont réalisées sur un spectrofluorimètre Fluorolog 3 (Jobin-Yvon Inc.) et le mode « front face » (22°) est utilisé pour les mesures en phase solide. Les rendements quantiques de fluorescence en solution sont calculés par rapport à la coumarine 540 A dans l'éthanol ($\phi_f = 0,38$) ou par rapport au POPOP dans le cyclohexane ($\phi_f = 0,93$) en fonction des composés.

S2.2. Mesures de rendement quantique de fluorescence en film mince

Les mesures de rendement quantique de fluorescence en film mince ont été réalisées à l'aide d'une sphère d'intégration et selon un protocole décrit dans la littérature¹⁹⁶. En plus de la sphère d'intégration, le dispositif comprend une source laser ($\lambda_{exc} = 405$ nm) dont le faisceau entre dans la sphère, et une photodiode (Figure S1).

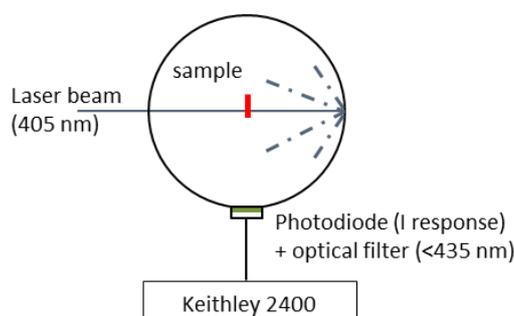


Figure S1 : Schéma du dispositif de mesure du rendement quantique de fluorescence en film mince.

Des mesures sont effectuées avec trois configurations différentes : (a) la sphère d'intégration est vide, (b) l'échantillon est présent dans la sphère et le faisceau laser est dirigé vers une paroi de la sphère, (c) l'échantillon est présent dans la sphère et le faisceau laser est dirigé sur l'échantillon. Ces expériences sont réalisées avec et sans filtre optique (permettant de s'affranchir de l'émission du laser). Ces valeurs sont utilisées pour calculer le rendement quantique de fluorescence du composé en film mince selon l'équation suivante :

$$\phi_f = \frac{P_c \cdot L_b - P_b \cdot L_c}{L_a(L_b - L_c)} \quad (30)$$

avec P et L correspondant aux photo-courants mesurés résultant de l'émission de l'échantillon et de l'émission du laser respectivement.

S2.3. Déclins de fluorescence

Les déclins de fluorescence ont été mesurés sur un appareil TCSPC FluoTime 300 (Picoquant®) équipé d'une source laser pulsée LDH-450 ($\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$) ou d'une LED pulsée PLS-335 ($\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$). Les reconvolutions mathématiques des déclins mesurés sont réalisées à l'aide du logiciel FluoFit.

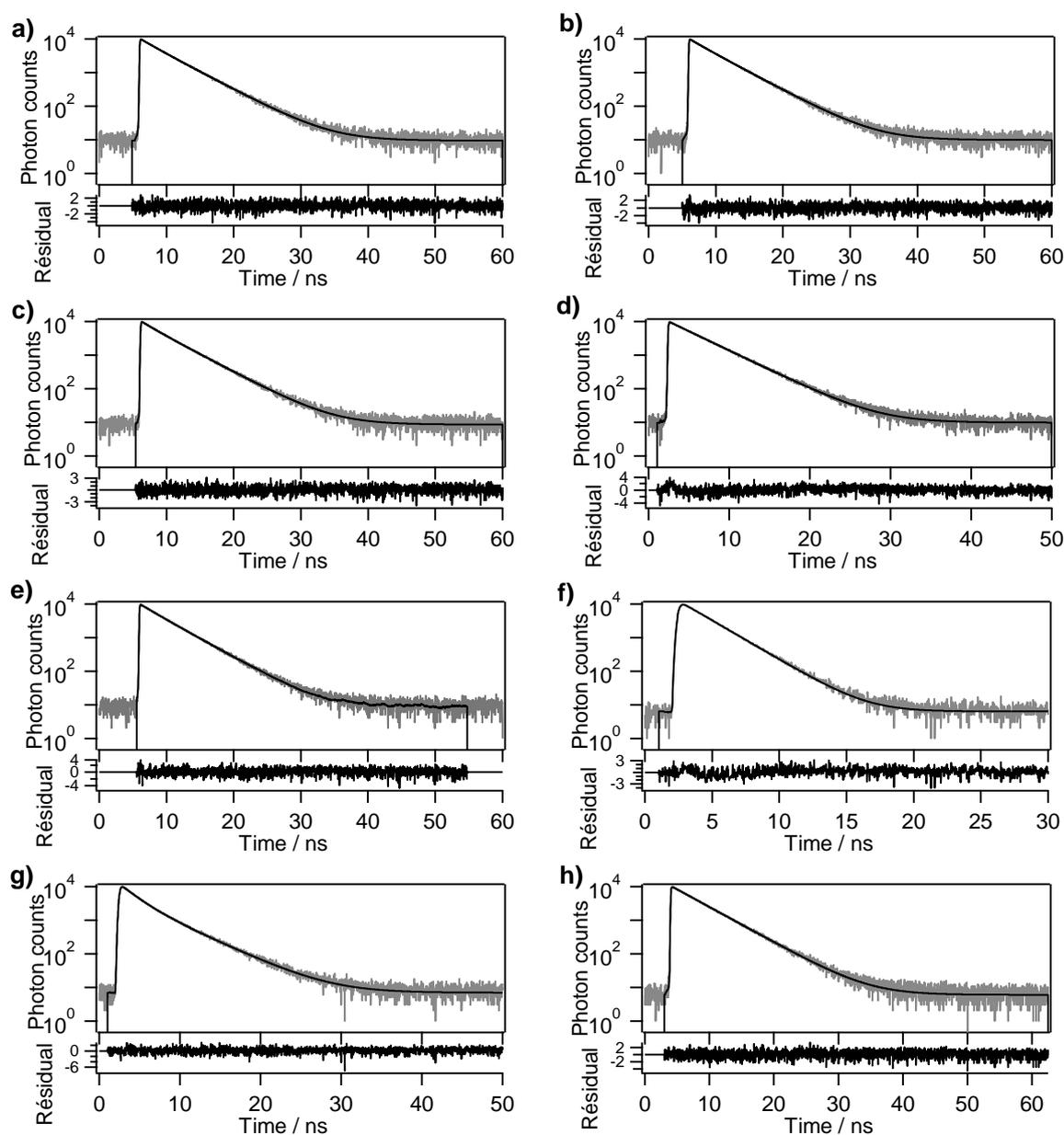


Figure S2 : Déclins de fluorescence des composés de première, seconde et troisième génération en solution dans le toluène. a) f-Acr. b) f-Meth. c) f-Ox. d) Carb-Acr. e) Carb-Meth. f) f-ester-Acr. g) f-CHO-Acr. h) f-vin-Acr. ($\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$ et déclins mesurés au maximum de l'émission).

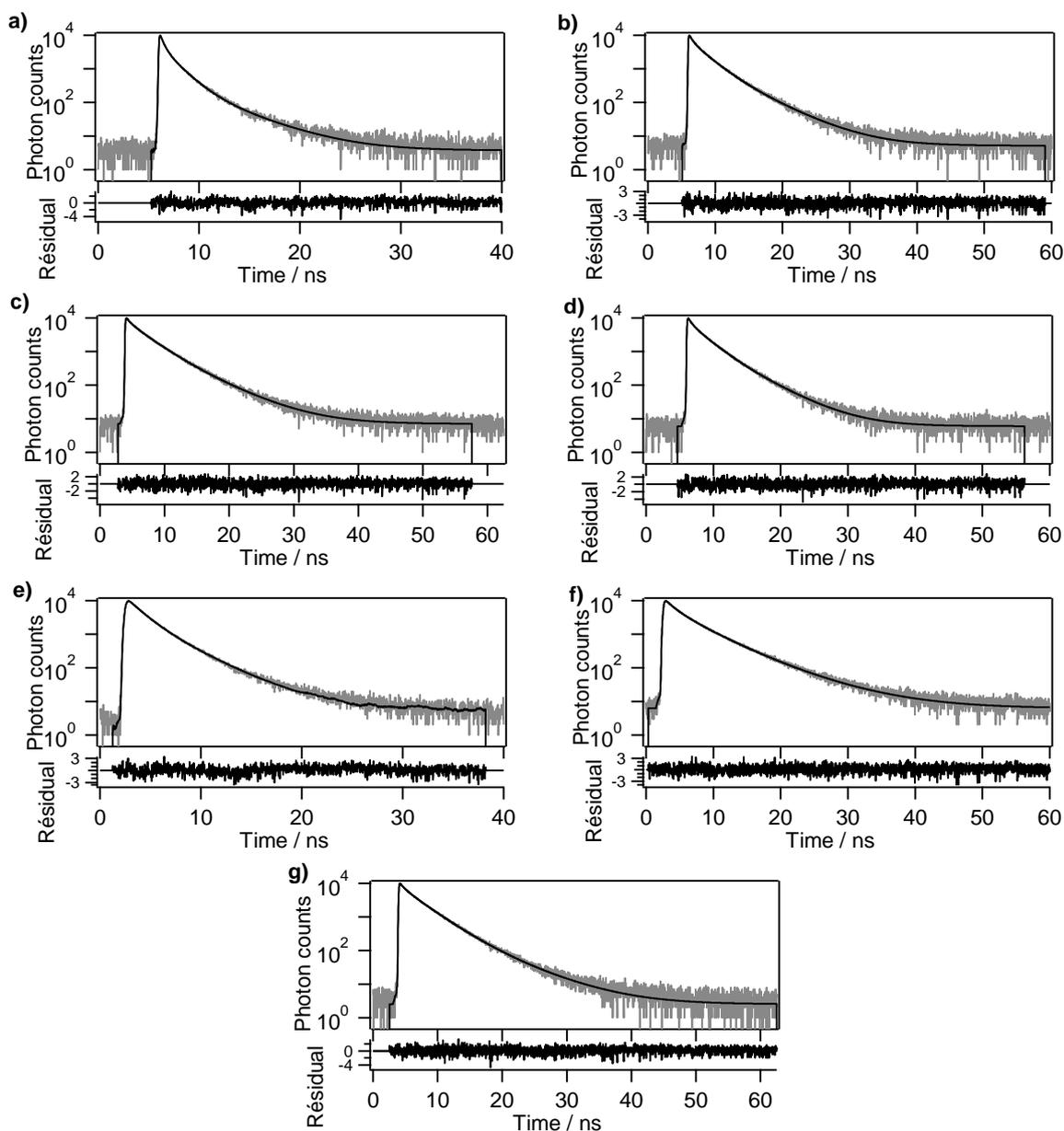


Figure S3 : Déclins de fluorescence des composés de première seconde et troisième génération en solution dans le toluène. **a) f-Acr.** **b) f-Meth.** **c) f-Ox.** **d) Carb-Acr.** **e) f-ester-Acr.** **f) f-CHO-Acr.** **g) f-vin-Acr.** ($\lambda_{exc} = 450$ nm et déclins mesurés au maximum de l'émission).

S3. Réalisation de films minces et photopolymérisation

S3.1. Réalisation de films minces à la tournette

Le protocole standard pour la réalisation des films minces à la tournette est le suivant :

10 mg de monomère (**f-vin-Acr** ou **f-CHO-Acr**) et 0,18 mg de photoamorceur (TPO) sont solubilisés dans 680 μL de chloroforme de façon à obtenir une solution à 1% en masse de monomère et 5% mol. de photoamorceur par rapport au monomère. Cette solution est filtrée à l'aide d'un filtre en PTFE (Millex, 0,45 μm) lors du dépôt sur le substrat (lames de verre 25x25 mm préalablement nettoyées à l'éthanol et séchées sous flux de diazote). L'échantillon est alors passé à la tournette (1 000 rpm ; 500 rpm.s⁻¹ ; 60s). Aucun recuit n'est effectué par la suite.

Ces conditions de dépôt permettent d'obtenir des films fluorescents uniformes possédant une épaisseur de l'ordre de 90 nm et une rugosité moyenne de surface inférieure au nanomètre.

Une solution plus diluée (0,4 % en masse de monomère et 5% mol. de photoamorceur par rapport au monomère) a également été utilisée avec les mêmes conditions d'enduction centrifuge pour obtenir des films minces d'une épaisseur d'environ 50 nm et une rugosité de surface inférieure au nanomètre.

S3.2. Photopolymérisation sous flux laminaire d'azote

Les tests de photopolymérisation faits à Nantes ont été réalisés dans les conditions suivantes.

L'échantillon à polymériser est placé dans une cuve en verre en position verticale. Un flux constant de gaz inerte est maintenu à l'aide d'une arrivée de diazote. L'exposition est réalisée par une lampe He-Xe Lightningcure® (Hamamatsu - L8) équipée d'une fibre optique au bout de laquelle se trouve un collimateur et un filtre interférentiel centré sur 365 nm (± 5 nm ; T > 95 %).

La puissance incidente est mesurée à l'aide d'un photodétecteur UV-vis Nova II (Ophir) juste avant l'exposition et le temps d'exposition est contrôlé directement sur la lampe grâce à un obturateur contrôlé par un minuteur.

Le développement des films polymérisés est réalisé en plongeant les substrats dans un cristalliseur rempli avec du chloroforme.

S4. Etudes de photopolymérisation

S4.1. Mesures d'absorption et profilométrie

Les valeurs d'absorbance des films minces obtenus après développement ainsi que leurs épaisseurs mesurées au profilomètre à contact sont représentées sur les graphes ci-dessous.

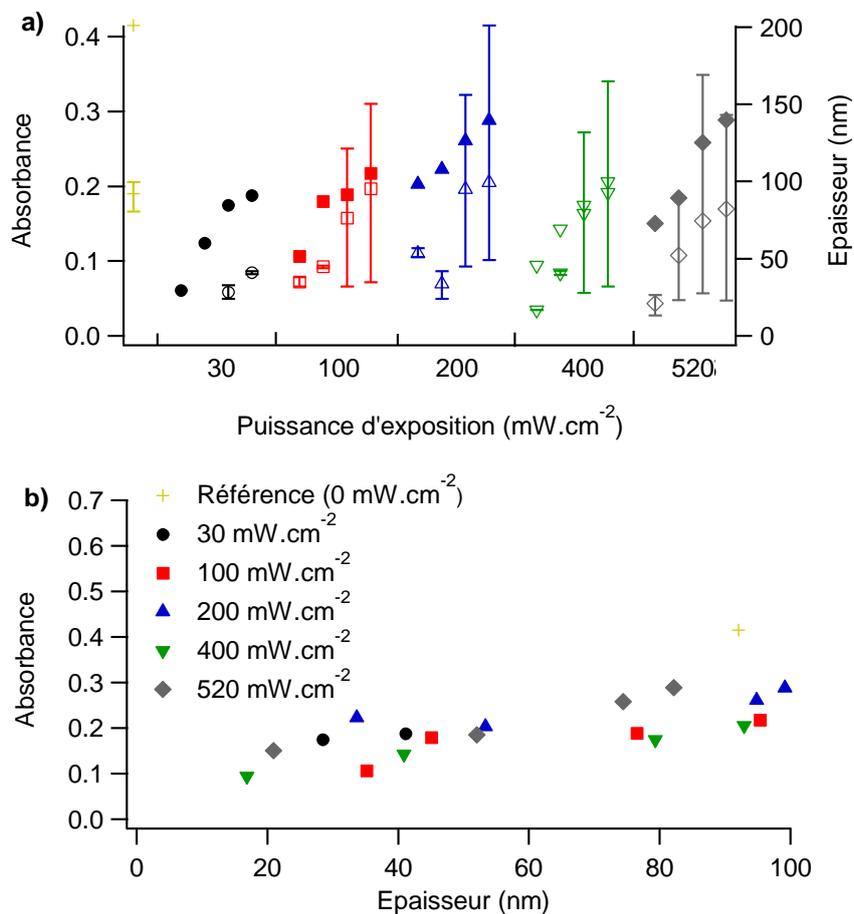


Figure S4 : **a)** Evolution de l'absorbance des films minces obtenus après développement (symboles pleins) et de l'épaisseur de ces mêmes films mesurés au profilomètre à contact (symboles creux ; les barres d'erreurs correspondent aux épaisseurs minimales et maximales mesurées). **b)** Evolution de l'absorbance des films minces mesurés après développement en fonction de l'épaisseur de ces mêmes films mesurée au profilomètre à contact.

S4.2. Mesures de déclins de fluorescence

Les valeurs obtenues suite à la modélisation des déclins d'émission par une loi multi-exponentielle (équation 30) et à la minimisation à l'aide d'un algorithme des moindres carrés récursif de cette dernière sont présentées dans les tableaux S1 et S2. Les paramètres f_i correspondent aux fractions en intensité de chaque composante.

$$I_{fluor}(t) = \sum_i A_i e^{\left(\frac{-t}{\tau_i}\right)} \quad (31)$$

Tableau S1 : Valeurs des constantes de temps obtenues après modélisation des déclins d'émission mesurés en films minces, avant développement.

Exp.	P _{exp} (mW.cm ⁻²)	t _{exp} (s)	τ ₁ (ns)	A ₁	f ₁	τ ₂ (ns)	A ₂	f ₂	τ ₃ (ns)	A ₃	f ₃	χ ² _R
Référence												
A	n.a.	n.a.	0,72	3 019	0,71	3,00	7 953	0,78	6,25	709	0,16	0,93
Avant développement												
B	30	60	0,75	3 353	0,09	2,92	7 282	0,74	6,18	796	0,19	1,09
		120	0,66	3420	0,08	2,92	7 525	0,76	6,45	751	0,18	1,09
		300	0,81	3 818	0,11	2,99	7 111	0,76	7,26	491	0,14	1,09
		600	0,8	4 460	0,14	2,89	6 559	0,74	7,44	404	0,13	0,97
C	60	60	0,82	3 422	0,10	3,04	7 226	0,75	6,62	657	0,16	1,12
		120	0,78	3 660	0,10	2,93	7 052	0,75	6,93	572	0,16	1,06
		300	0,81	4 314	0,13	2,92	6 706	0,75	7,57	393	0,13	1,02
		600	0,72	4454	0,13	2,67	6 486	0,73	6,83	472	0,15	1,03
D	100	60	0,74	3 492	0,09	2,86	7 157	0,74	6,33	743	0,18	1,11
		120	0,75	3 902	0,11	2,82	6 930	0,73	6,55	636	0,17	0,99
		300	0,69	4 625	0,13	2,65	6 651	0,73	6,73	505	0,16	0,98
		600	0,67	4 851	0,15	2,56	6 212	0,72	6,82	436	0,15	0,96
E	200	60	0,83	3 260	0,09	3,04	7 464	0,77	6,62	607	0,15	1,13
		120	0,81	3 546	0,10	2,90	7 184	0,74	6,34	713	0,18	1,17
		300	0,78	4 082	0,12	2,90	7 001	0,76	7,16	452	0,13	1,11
		600	0,69	4 033	0,11	2,61	6 889	0,69	6,4	634	0,18	0,93
F	400	10	0,79	3 545	0,10	2,96	7 370	0,76	6,47	659	0,16	1,14
		30	0,83	3 904	0,12	2,93	6 921	0,76	7,00	476	0,14	1,04
		60	0,79	4 392	0,14	2,81	6 726	0,74	6,91	454	0,14	0,97
		120	0,63	4 726	0,14	2,39	6 276	0,70	6,29	529	0,18	0,96
G	520	10	0,92	3 818	0,12	3,07	7 078	0,77	7,09	441	0,12	1,08
		30	0,75	4 107	0,12	2,77	6 893	0,75	6,85	493	0,15	0,95
		60	0,65	5 126	0,15	2,45	6 216	0,71	6,63	441	0,15	1,09
		120	0,65	5 126	0,15	2,45	6 216	0,71	6,63	441	0,15	0,91

Les déclins, les courbes modélisées à l'aide des paramètres détaillés ci-dessus ainsi que les résidus correspondant sont présentés dans les figures S5-S11 ci-dessous.

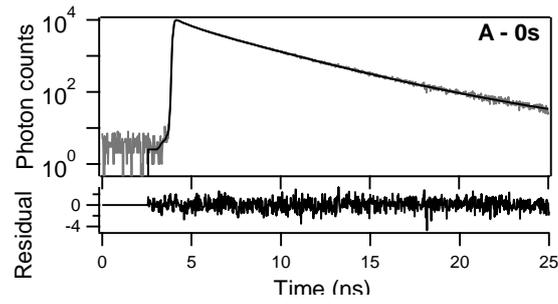


Figure S5 : Expérience A. Déclin du film initial (avant exposition).

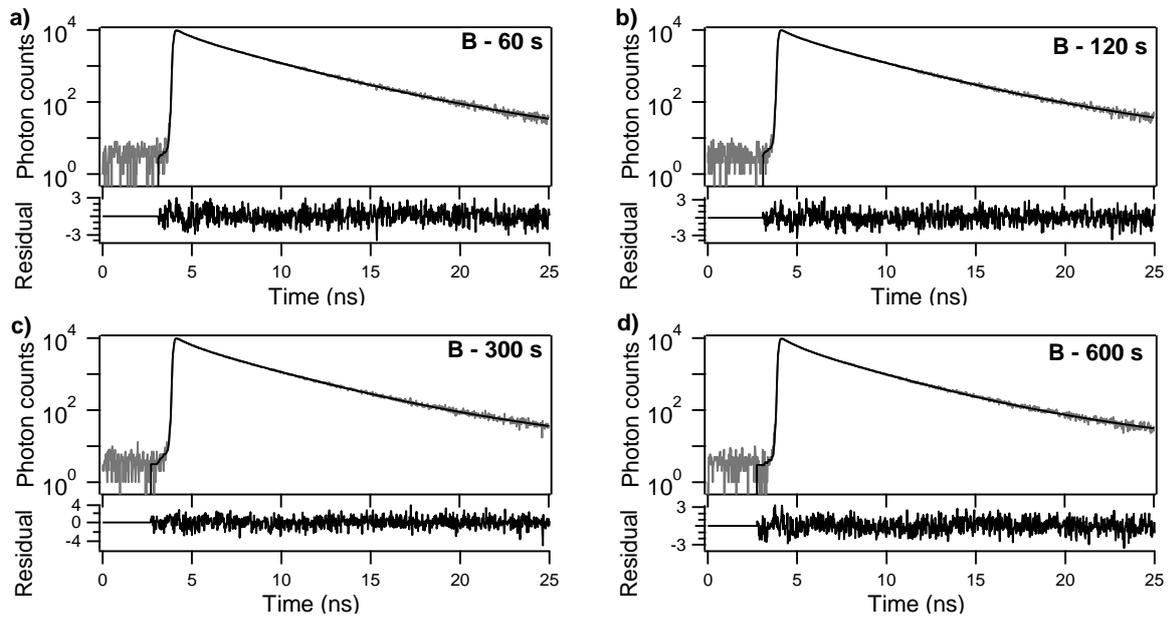


Figure S6 : Expérience B. Déclins des films après exposition ($\lambda_{\text{exp}} = 365 \text{ nm}$; 30 mW.cm^{-2}).
a) 60 s ; $1,8 \text{ J.cm}^{-2}$. b) 120 s ; $3,6 \text{ J.cm}^{-2}$. c) 300 s ; 9 J.cm^{-2} . d) 600 s ; 18 J.cm^{-2} .

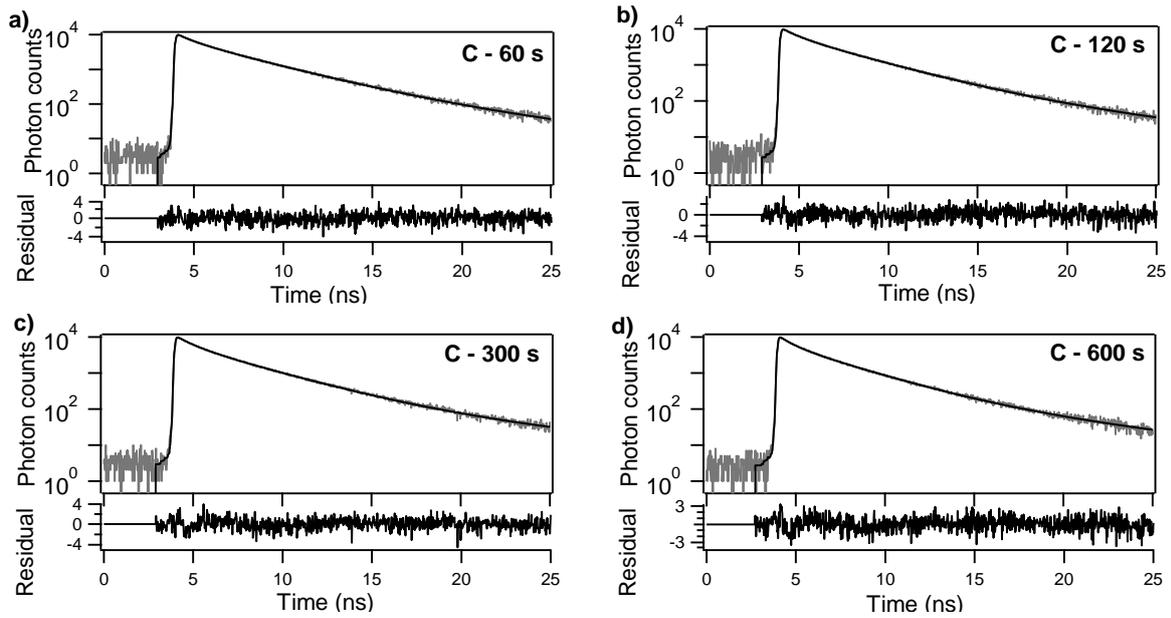


Figure S7 : Expérience C. Déclins des films après exposition ($\lambda_{\text{exp}} = 365 \text{ nm}$; 60 mW.cm^{-2}).
a) 60 s ; $3,6 \text{ J.cm}^{-2}$. **b)** 120 s ; $7,2 \text{ J.cm}^{-2}$. **c)** 300 s ; 18 J.cm^{-2} . **d)** 600 s ; 36 J.cm^{-2} .

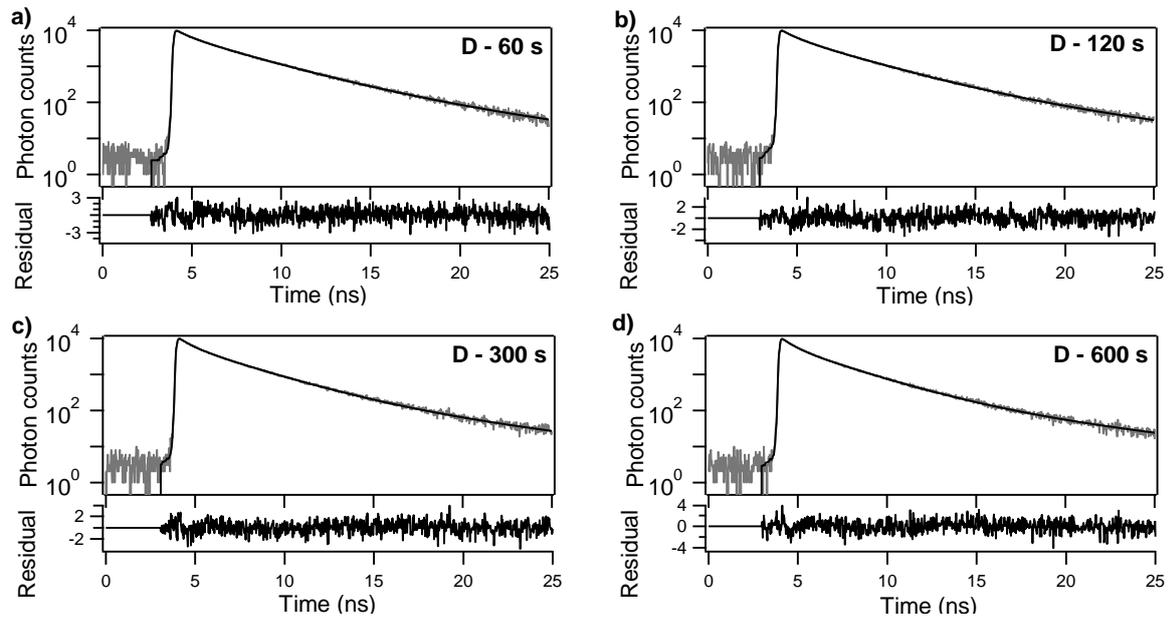


Figure S8 : Expérience D. Déclins des films après exposition ($\lambda_{\text{exp}} = 365 \text{ nm}$; 100 mW.cm^{-2}).
a) 60 s ; 6 J.cm^{-2} . **b)** 120 s ; 12 J.cm^{-2} . **c)** 300 s ; 30 J.cm^{-2} . **d)** 600 s ; 60 J.cm^{-2} .

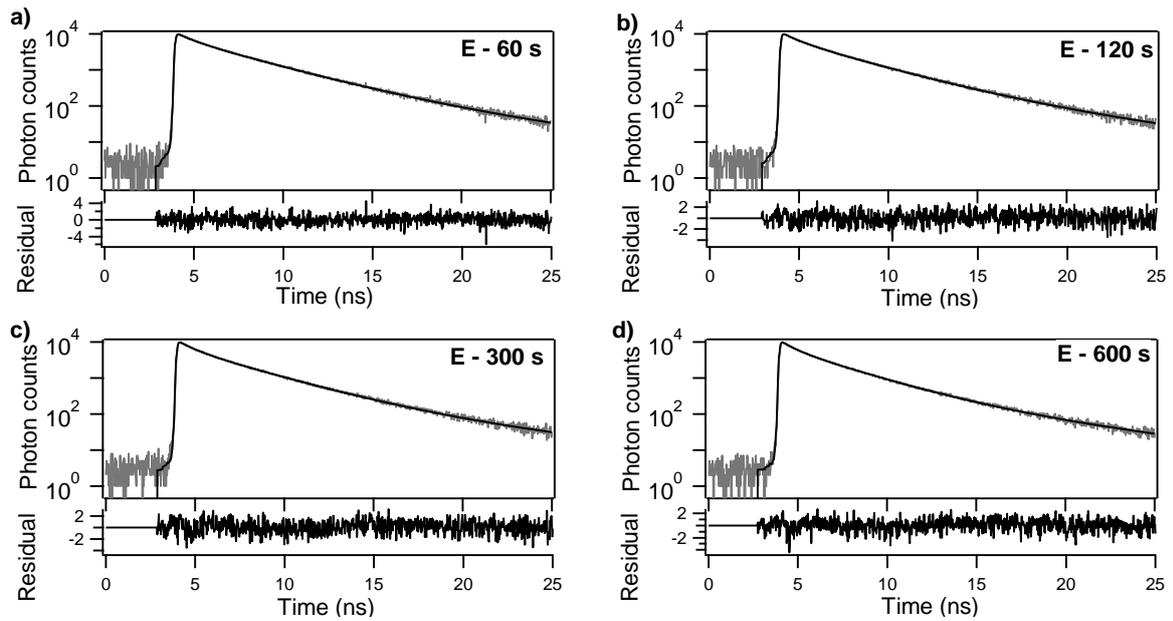


Figure S9 : Expérience E. Déclins des films après exposition ($\lambda_{\text{exp}} = 365 \text{ nm}$; 200 mW.cm^{-2}).
a) 60 s ; 12 J.cm^{-2} . b) 120 s ; 24 J.cm^{-2} . c) 300 s ; 60 J.cm^{-2} . d) 600 s ; 120 J.cm^{-2} .

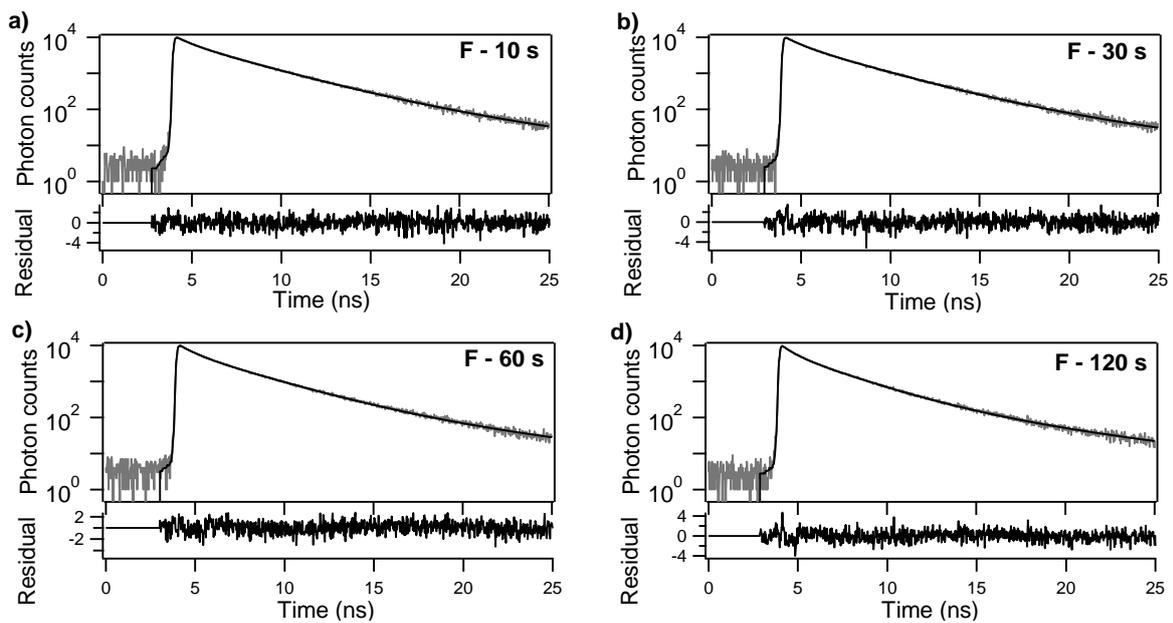


Figure S10 : Expérience F. Déclins des films après exposition ($\lambda_{\text{exp}} = 365 \text{ nm}$; 400 mW.cm^{-2}).
a) 10 s ; 4 J.cm^{-2} . b) 30 s ; 12 J.cm^{-2} . c) 60 s ; 24 J.cm^{-2} . d) 120 s ; 48 J.cm^{-2} .

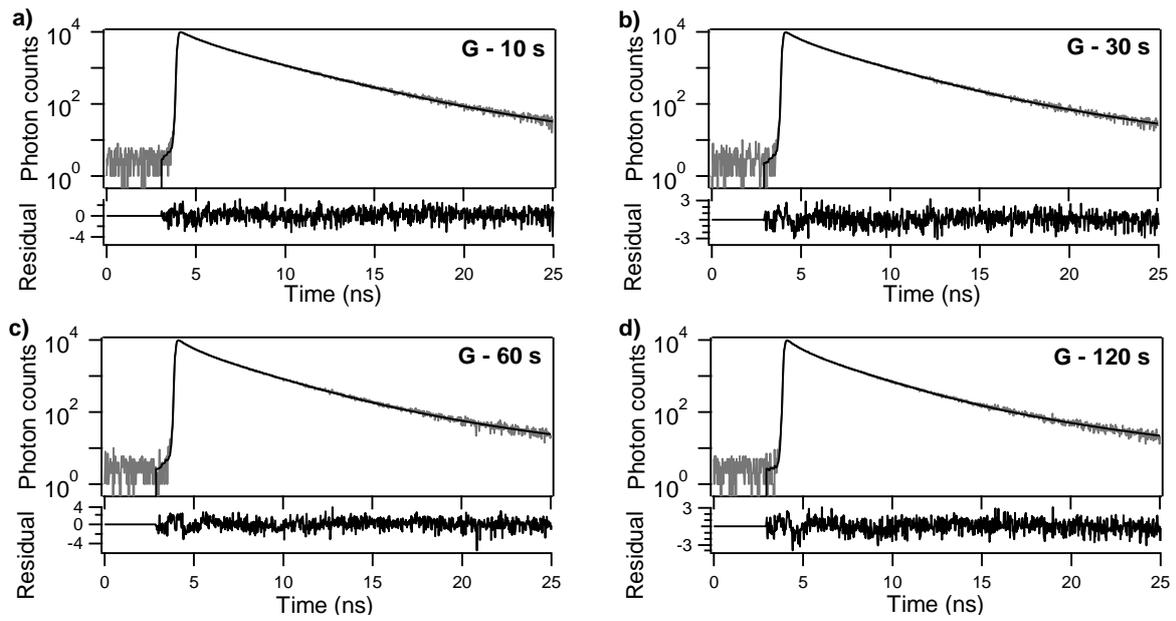


Figure S11 : Expérience G. Déclins des films après exposition ($\lambda_{\text{exp}} = 365 \text{ nm}$; 520 mW.cm^{-2}).
a) 10 s ; $5,2 \text{ J.cm}^{-2}$. **b)** 30 s ; $15,6 \text{ J.cm}^{-2}$. **c)** 60 s ; $31,2 \text{ J.cm}^{-2}$. **d)** 120 s ; $62,2 \text{ J.cm}^{-2}$.

Tableau S2 : Valeurs des constantes de temps obtenues après modélisation des déclins d'émission mesurés en films minces, après développement.

Exp.	P_{exp} (mW.cm ⁻²)	t_{exp} (s)	τ_1 (ns)	A_1	f_1	τ_2 (ns)	A_2	f_2	τ_3 (ns)	A_3	f_3	χ^2_R
Après développement												
H	30	60	0,62	4 965	0,14	2,43	6 260	0,69	5,84	623	0,17	0,93
		120	0,58	4 799	0,13	2,31	6 331	0,67	5,93	762	0,21	1,26
		300	0,60	5 137	0,15	2,32	6 147	0,69	5,76	551	0,15	1,34
		600	0,47	5 094	0,13	1,99	6 307	0,65	4,91	867	0,22	1,46
I	60	60	0,59	4 819	0,14	2,32	6 140	0,68	5,43	695	0,18	1,28
		120	0,53	4 785	0,12	2,17	6 452	0,67	5,30	797	0,20	1,29
		300	0,54	5 164	0,14	2,17	6 213	0,68	5,37	663	0,18	1,34
		600	0,47	5 324	0,13	2,02	6 328	0,68	5,31	649	0,18	1,28
J	100	60	0,53	4 942	0,13	2,13	6 314	0,65	5,00	908	0,22	1,38
		120	0,52	5 115	0,14	2,12	6 299	0,68	5,27	692	0,19	1,32
		300	0,55	5 552	0,16	2,16	5 968	0,69	5,72	497	0,15	1,42
		600	0,55	5 942	0,18	2,14	2 752	0,69	6,16	380	0,13	1,36
K	200	60	0,58	5 488	0,15	2,32	6 257	0,67	5,40	750	0,19	0,91
		120	0,63	5 045	0,15	2,31	6 023	0,67	5,31	682	0,17	1,35
		300	0,58	5 123	0,15	2,18	6 210	0,69	5,53	589	0,16	1,34
		600	0,55	5 878	0,18	2,17	5 721	0,68	5,93	415	0,14	0,92
L	400	10	0,59	4 818	0,13	2,30	6 376	0,70	5,61	641	0,17	1,09
		30	0,54	4 958	0,13	2,16	6 236	0,67	5,17	758	0,20	1,47
		60	0,55	5 124	0,15	2,09	6 094	0,66	5,10	730	0,19	1,39
		120	0,51	5 746	0,16	1,98	5 893	0,66	5,19	596	0,18	1,31
M	520	10	0,61	5 190	0,15	2,34	6 097	0,70	5,78	532	0,15	1,11
		30	0,58	5 270	0,15	2,21	6 173	0,69	5,59	575	0,16	1,39
		60	0,59	5 603	0,18	2,17	5 767	0,68	5,63	482	0,15	1,24
		120	0,55	5 771	0,18	2,11	5 722	0,68	5,75	443	0,14	1,21

Les déclins, les courbes modélisées à l'aide des paramètres détaillés ci-dessus ainsi que les résidus correspondant sont présentés dans les figures S12-S17 ci-dessous.

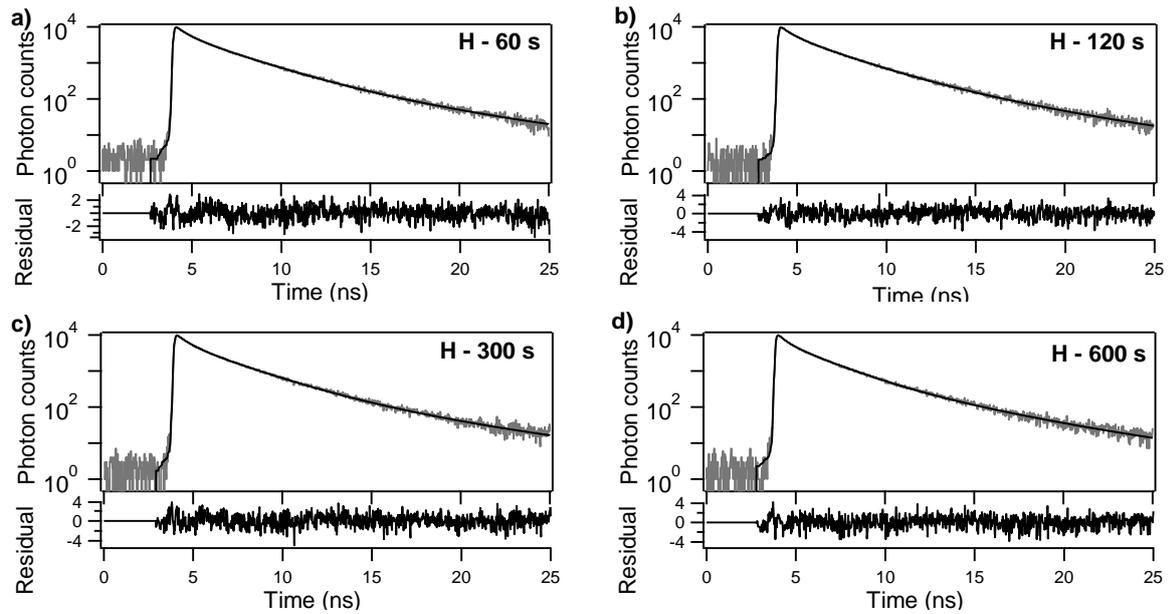


Figure S12 : Expérience H. Déclins des films après développement ($\lambda_{\text{exp}} = 365 \text{ nm}$; 30 mW.cm^{-2}).
a) 60 s ; $1,8 \text{ J.cm}^{-2}$. **b)** 120 s ; $3,6 \text{ J.cm}^{-2}$. **c)** 300 s ; 9 J.cm^{-2} . **d)** 600 s ; 18 J.cm^{-2} .

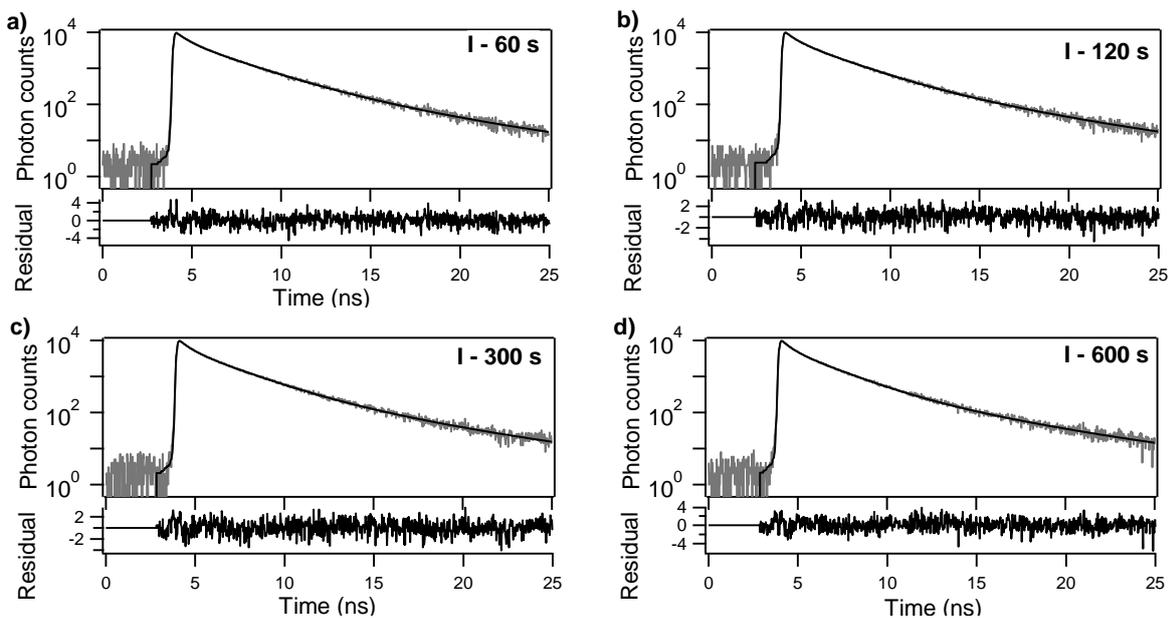


Figure S13 : Expérience I. Déclins des films après développement ($\lambda_{\text{exp}} = 365 \text{ nm}$; 60 mW.cm^{-2}).
a) 60 s ; $3,6 \text{ J.cm}^{-2}$. **b)** 120 s ; $7,2 \text{ J.cm}^{-2}$. **c)** 300 s ; 18 J.cm^{-2} . **d)** 600 s ; 36 J.cm^{-2} .

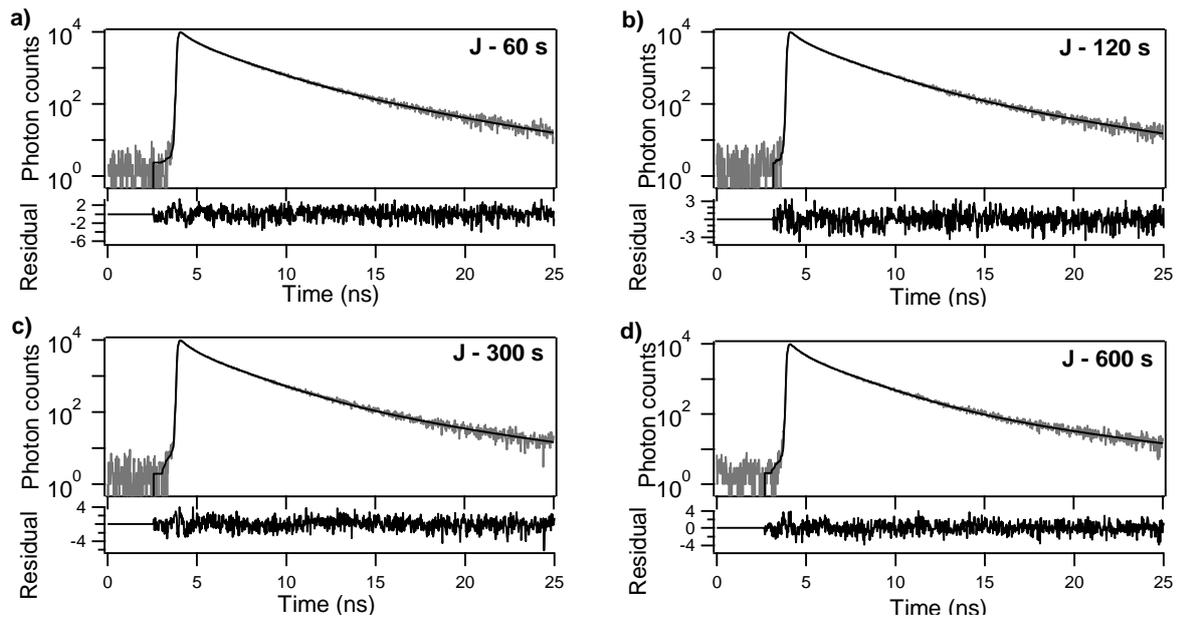


Figure S14: Expérience J. Déclins des films après développement ($\lambda_{\text{exp}} = 365 \text{ nm}$; 100 mW.cm^{-2}). a) 60 s ; 6 J.cm^{-2} . b) 120 s ; 12 J.cm^{-2} . c) 300 s ; 30 J.cm^{-2} . d) 600 s ; 60 J.cm^{-2} .

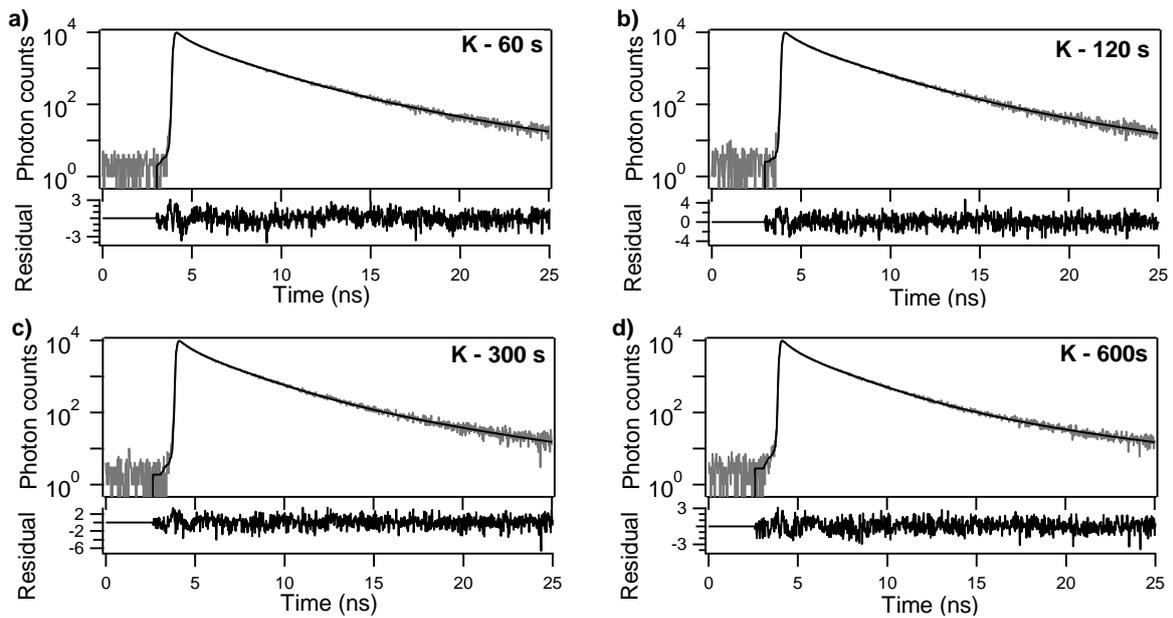


Figure S15: Expérience K. Déclins des films après développement ($\lambda_{\text{exp}} = 365 \text{ nm}$; 200 mW.cm^{-2}). a) 60 s ; 12 J.cm^{-2} . b) 120 s ; 24 J.cm^{-2} . c) 300 s ; 60 J.cm^{-2} . d) 600 s ; 120 J.cm^{-2} .

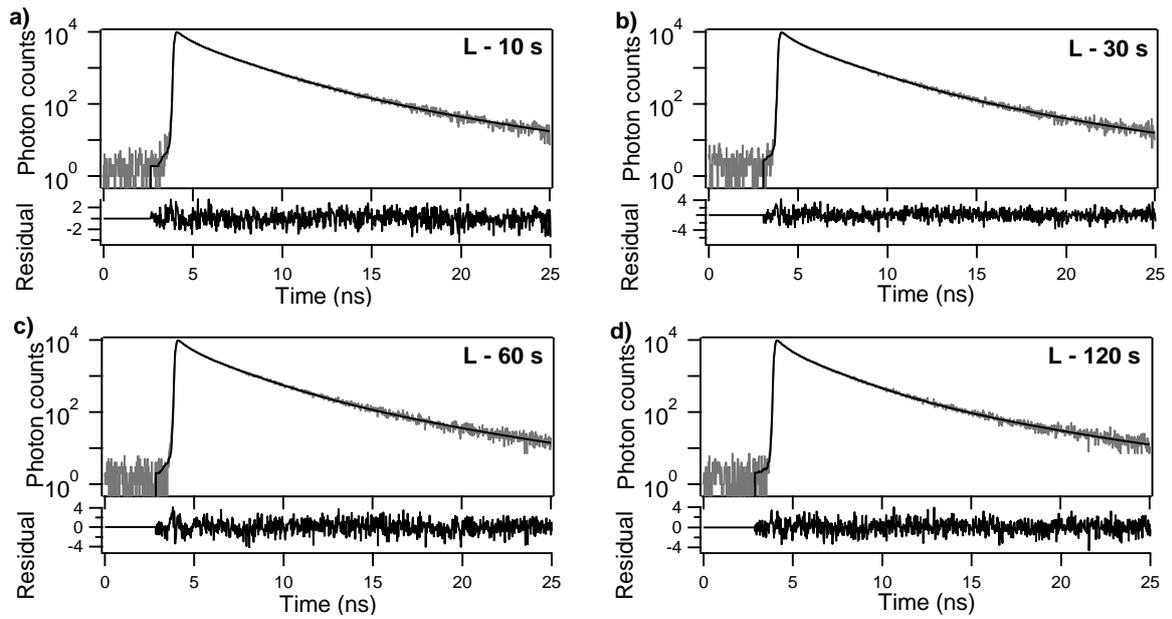


Figure S16: Expérience L. Déclins des films après développement ($\lambda_{exp} = 365$ nm ; 400 mW.cm $^{-2}$). **a)** 10 s ; 4 J.cm $^{-2}$. **b)** 30 s ; 12 J.cm $^{-2}$. **c)** 60 s ; 24 J.cm $^{-2}$. **d)** 120 s ; 48 J.cm $^{-2}$.

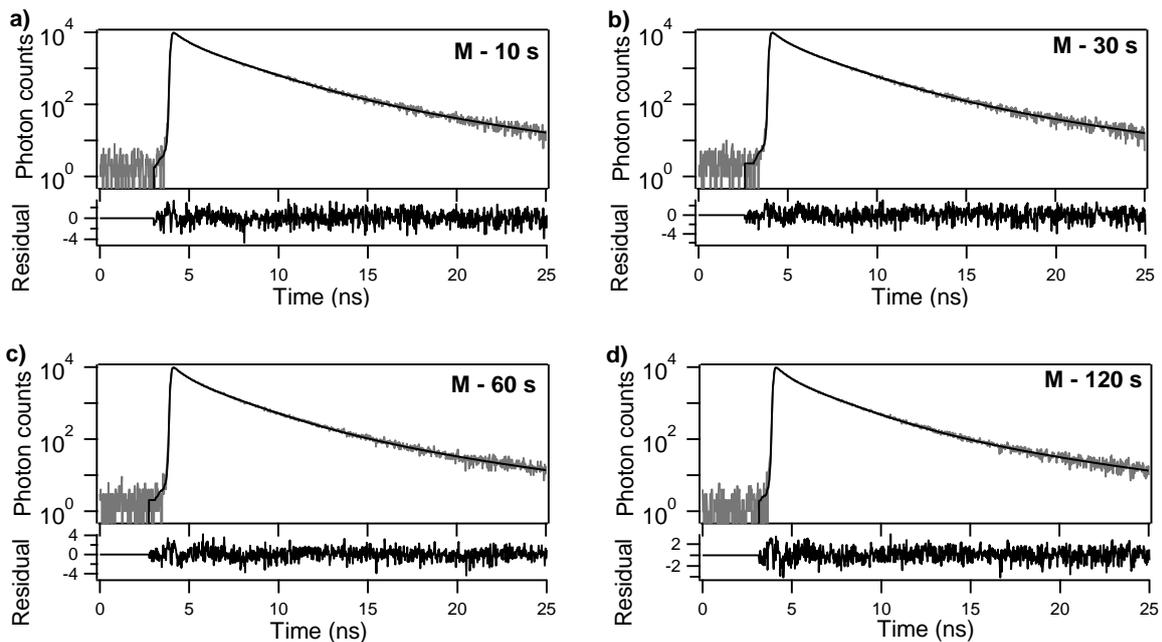


Figure S17: Expérience M. Déclins des films après développement ($\lambda_{exp} = 365$ nm ; 400 mW.cm $^{-2}$). **a)** 10 s ; 5,2 J.cm $^{-2}$. **b)** 30 s ; 15,6 J.cm $^{-2}$. **c)** 60 s ; 31,2 J.cm $^{-2}$. **d)** 120 s ; 62,2 J.cm $^{-2}$.

S5. Photolithographie

Les expériences de photolithographie ont été réalisées sur des substrats en verre Borofloat® 33 de 50 mm de diamètre et de 50 μm d'épaisseur. Ils sont utilisés tels quels, sans traitement spécifique. Les films à photopolymériser sont réalisés à la tournette (1 000 rpm ; 500 rpm.s⁻¹ ; 60 s) avec une solution de toluène à 0,4 % en masse de monomère et 4% mol. de photoamorceur par rapport au monomère. Cette solution est filtrée sur PTFE (Millex, 0,45 μm) lors du dépôt sur le substrat.

Ces conditions de dépôt permettent d'obtenir des films uniformes d'une épaisseur de 45 nm (**f-vin-Acr**) ou 50 nm (**f-CHO-Acr**). Aucun recuit n'est effectué après dépôt.

La visualisation des films est réalisée sur un microscope optique Olympus BX51 équipé d'une lampe à mercure U-LH100HG (Olympus) en tant que source d'excitation et d'un cube à filtre ($\lambda_{exc} = 330\text{-}380$ nm et $\lambda_{em} > 420$ nm). Les images sont capturées à l'aide d'une caméra Infinity 2-2 (Lumenera) et les spectres d'émission sont mesurés avec un spectrophotomètre SpectraScan® PR-655 (Photo Research).

S5.1. Incription de motifs millimétriques

Les expositions ont été réalisées en boîte à gant (Jacomex P[sys]-II-S) à l'aide d'une lampe à mercure OmniCure serie 2000 filtrée à 365 nm et à travers un masque métallique. Les puissances et doses d'exposition sont de 6,7 mW.cm⁻² et 1,57 J.cm⁻² pour **f-vin-Acr** ; 1,7mW.cm⁻² et 0,026 J.cm⁻² pour **f-CHO-Acr**).

Le développement des films polymérisés est réalisé à la tournette (1 000 rpm ; 500 rpm.s⁻¹ ; 60s) en déposant une solution de toluène pur sur l'intégralité du substrat. Cette opération est réalisée à deux reprises.

S5.2. Inscription de motifs micrométriques

L'exposition est réalisée sur un aligneur de masques MJB4 (Süss MicroTec) en mode « Hard contact » ($\lambda_{exc} = 365$ nm ; 6 mW.cm⁻² ; 6 J.cm⁻²).

Le développement est réalisé en boîte à gants (Jacomex P[sys]-II-S) à la tournette (1 000 rpm ; 500 rpm.s⁻¹ ; 60s) en déposant une solution de toluène pur sur l'intégralité du substrat. Cette opération est réalisée à deux reprises.

S6. Impression jet-d'encre

S6.1. Formulations utilisées

Voici une liste des différentes formulations utilisées lors des tests d'impression jet d'encre sur limprimante Dimatix® (Fujifilm) et classées par ordre chronologique d'utilisation dans le tableau S3. Celles-ci sont notées de A à M.

Tableau S3 : Formulations utilisées lors de la mise au point des conditions d'impression.

Formulation	Solvants	Proportions	Composés solubilisés	Concentration
A	toluène/DMSO	95/5	QUPD:OPPI (4% wt)	10 mg/mL
B	toluène/IPA	95/5	QUPD:OPPI (4% wt)	10 mg/mL
C	toluène/IPA/DMSO	85/5/10	QUPD:OPPI (4% wt)	10 mg/mL
D	toluène/IPA/DMSO	80/10/10	QUPD:OPPI (4% wt)	10 mg/mL
E	toluène/IPA/DMSO	60/10/30	QUPD:OPPI (4% wt)	5 mg/mL
F	toluène/IPA/anisole	80/10/10	QUPD:OPPI (4% wt)	5 mg/mL
G	toluène/IPA/anisole	75/10/15	QUPD:OPPI (4% wt)	5 mg/mL
H	toluène/IPA/anisole	80/10/10	QUPD:OPPI (4% wt)	10 mg/mL
I	toluène/IPA/chlorobenzène	80/10/10	QUPD:OPPI (4% wt)	10 mg/mL
J	toluène/IPA/anisole	80/10/10	f-CHO-Acr :TPO (4% mol)	10 mg/mL
K	toluène/IPA/anisole	80/10/10	f-vin-Acr :TPO (4% mol)	10 mg/mL
L	toluène/IPA	80/20	f-CHO-Acr :TPO (4% mol)	20 mg/mL
M	toluène/IPA	80/20	f-vin-Acr :TPO (4% mol)	20 mg/mL

S6.2. Diagrammes d'impulsion

Les diagrammes d'impulsion utilisés lors des tests d'impression sont représentés ci-dessous. L'ordonnée est représentée en pourcentage de la tension appliquée au système piézoélectrique.

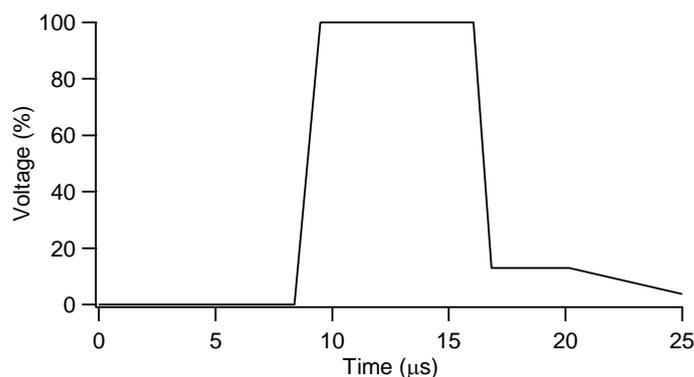


Figure S18 : Diagramme d'impulsion α (principalement utilisé avec la formulation A).

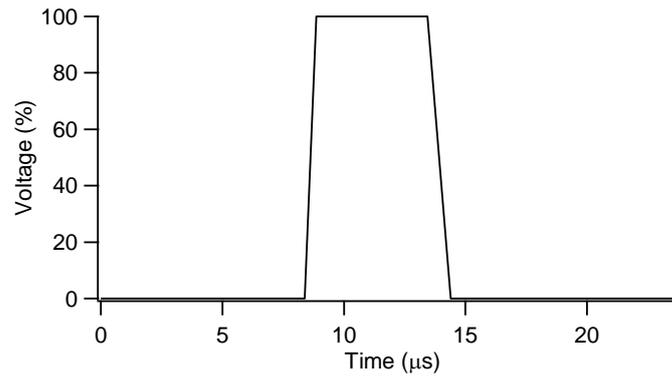


Figure S19 : Diagramme d'impulsion β (principalement utilisé avec les formulations **A** et **C**).

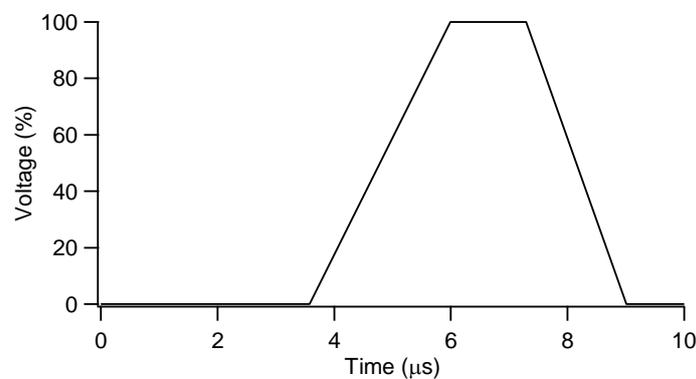


Figure S20 : Diagramme d'impulsion γ (principalement utilisé avec les formulations **B**, **C-M**).

S6.3. Paramètres utilisés et morphologie des films

Différents tests d'impression ont été réalisés avec les formulations précédemment décrites et les diagrammes d'impulsion présentés ci-dessus. Différentes conditions de température du substrat T_{sub} (de 25°C à 60°C) ainsi que de densité de l'impression (notée D.S. et exprimée en fonction de la distance entre deux gouttelettes déposées) ont été adoptées (typiquement de 60 à 130 μm).

Les images des films ont été obtenues avec la caméra embarquée de l'imprimante jet d'encre. Elles représentent une surface de 1,62 x 1,22 mm avec une résolution de 2,54 μm par pixel.

S7. Réalisation des OLEDs

S7.1. Simulation de la cavité optique

Les simulations optiques des dispositifs sont réalisées sur le logiciel Setfos® de la société Fluxim. Deux structures différentes ont été simulées : la première (structure **A**) correspond au dispositif de référence (comprenant uniquement des couches minces déposées par évaporation sous vide) et la seconde (structure **D**) correspond au dispositif intégrant deux films minces déposés par voie liquide (la couche injectrice de trous et la couche transportrice de trous).

Les compositions exactes de ces empilements théoriques sont indiquées dans les tableaux S4 et S5 ci-dessous. Les indices n et k utilisés pour chacun de ces matériaux sont dans la mesure du possible des données expérimentales issues d'une base de données internes, ou issues de la littérature en cas d'indisponibilité.

Tableau S4 : Composition de l'OLED tout évaporée simulée sur le logiciel Setfos®.

Matériau	Epaisseur	Remarque
Air	700 μm	n.a.
Al_2O_3	25 nm	Données expérimentales
SiO	25 nm	Données expérimentales
Ag	10 nm	Données expérimentales
Ca	7 nm	Caractéristiques fournies par Setfos®
Bphen ¹	120 nm	Données expérimentales
Alq ₃ ²	5 nm	Données expérimentales
TCTA ¹	40 nm	Données expérimentales
NPB	30 nm	Caractéristiques fournies par Setfos®
STTB:F4TCNQ	40 nm	Données expérimentales
TiN	7 nm	Caractéristiques fournies par Setfos®
Al:Cu	200 nm	Caractéristiques fournies par Setfos®
SiO_2	700 μm	Caractéristiques fournies par Setfos®

¹ : Matériau considéré comme pur. ² : Ne correspond pas au matériau réellement utilisé mais considéré comme possédant des caractéristiques optiques proches.

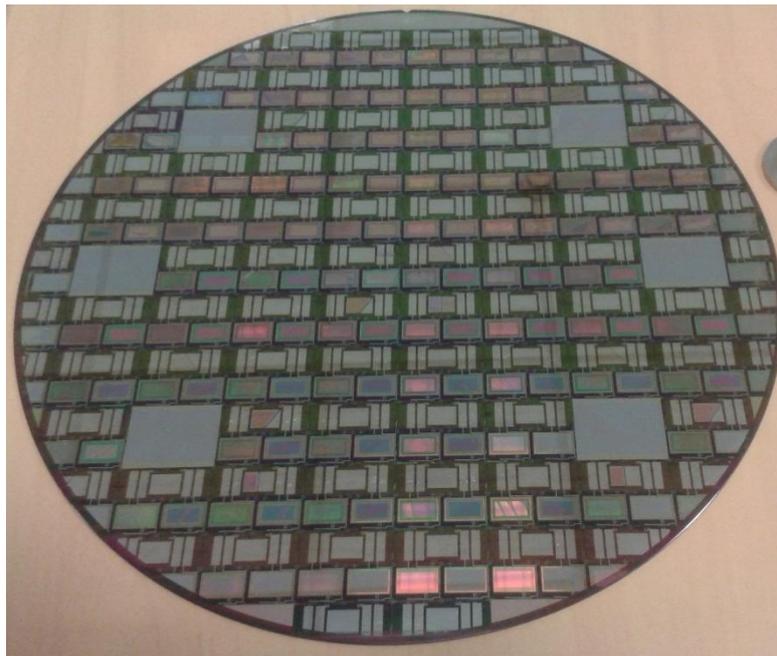
Tableau S5 : Composition de l'OLED hybride simulée sur le logiciel Setfos®.

Matériau	Epaisseur	Remarque
Air	700 μm	n.a.
Al_2O_3	25 nm	Données expérimentales
SiO	25 nm	Données expérimentales
Ag	10 nm	Données expérimentales
Ca	7 nm	Caractéristiques fournies par Setfos®
Bphen ¹	120 nm	Données expérimentales
Alq ₃ ²	5 nm	Données expérimentales
TCTA ¹	40 nm	Données expérimentales
QUPD	30 nm	Indice de réfraction fixé à 1,64 ³
PEDOT-PSS	40 nm	Caractéristiques fournies par Setfos®
TiN	7 nm	Caractéristiques fournies par Setfos®
Al:Cu	200 nm	Caractéristiques fournies par Setfos®
SiO_2	700 μm	Caractéristiques fournies par Setfos®

¹ : Matériau considéré comme pur. ² : Ne correspond pas au matériau réellement utilisé, mais considéré comme possédant des caractéristiques optiques proches. ³ : valeur issue de Köhnen, A *et al Applied Physics Letters* **2007**, 91 (11), 113501.

S7.2. Substrats utilisés

Les substrats utilisés pour la réalisation des OLEDs *top-emission* sont des wafers en silicium de 200 mm de diamètre et 700 μm d'épaisseur réalisés sur mesure par la société Altis® (Figure S21). Ceux-ci possèdent 140 anodes en aluminium:cuiivre (200 nm) recouvertes d'un film de nitrure de titane (7 nm) pour prévenir l'oxydation de l'aluminium. Chacune de ces anodes a une surface active de 0,44 cm^2 .

**Figure S21** : Photographie d'un substrat type utilisé pour la réalisation de diodes *top-emission*.

S7.3. Protocoles de réalisation

Voici ci-dessous le protocole type utilisé pour la réalisation de l'OLED hybride incorporant les nouveaux émetteurs :

- Passage du substrat à l'étuve (200°C ; 2 mBar) pendant 24h.
- Traitement de surface au plasma argon (60 s).
- Dépôt de la couche de PEDOT-PSS à la tournette (5000 rpm ; 1000 rpm.s⁻¹ ; 60s) à l'aide d'une solution aqueuse (PVP Al4083 vendu par Clevios®) filtrée à travers un filtre nylon 1 µm.
- Nettoyage des zones de contact avant recuit (100°C pendant 30 min).
- Préparation d'une cartouche d'imprimante contenant la formulation **H**. Cette solution est filtrée à travers un filtre téflon 0,45 µm.
- Passage du substrat sous UV/O₃ (6 min).
- Impression de la couche de QUPD:OPPI avec l'encre préparée précédemment, une température de substrat de 45°C et un espacement entre les gouttelettes de 85 µm.
- Exposition du film sous boîte à gant à l'aide d'une lampe UV (Omni cure serie 2000) ($\lambda_{\text{exp}} = 365 \text{ nm}$; 50 mW.cm⁻² ; 1 J.cm⁻²) avant de chauffer le substrat à 120°C pendant 30 min.
- Préparation d'une cartouche d'imprimante contenant la formulation **L** ou **M**. Cette solution est passée à travers un filtre téflon 0,45 µm.
- Impression de la couche émissive avec une température de substrat de 25°C et un espacement entre les gouttelettes de 70 µm.
- Exposition du film sous boîte à gant à l'aide d'une lampe UV (Omni cure serie 2000) (50 mW.cm⁻² ; 1 J.cm⁻² pour **f-CHO-Acr** et 12 J.cm⁻² pour **f-vin-Acr**).
- Développement du film par étalement de toluène seul à la tournette (1000 rpm ; 500 rpm.s⁻¹ ; 60 s) à deux reprises.

Le dépôt des autres couches minces organiques et de la cathode est réalisé par évaporation sous vide (SPECTROS® 200 de Kurt J. Lesker®). Les OLEDs obtenues sont ensuite encapsulées par une couche mince d'Al₂O₃ déposée par ALD (sur un appareil Savannah 200 de Cambridge Nanotec/Ultratech).

Thèse de Doctorat

Simon OLIVIER

Matériaux photoréticulables à base de fluorophores photopolymérisables : synthèse et caractérisations pour la fabrication d'OLEDs

Photopolymerizable materials based on photopolymerizable fluorophores :
synthesis and characterizations for OLEDs fabrication

Résumé

Les travaux de thèse réalisés en cotutelle entre l'Université de Nantes et le CEA-LETI à Grenoble visent à élaborer des molécules émissives photopolymérisables pour concevoir des diodes électroluminescentes par voie liquide. Si de nombreux travaux se sont intéressés à l'élaboration de couches transportrices de trous photoréticulables pour s'affranchir des processus d'évaporation, peu compatibles avec des grandes surfaces et très coûteux, très peu d'études ont été dévolues au dépôt en solution de couches émettrices. Il s'est agi de synthétiser, de caractériser, et de mettre en forme des petites molécules photoactives à transfert de charge aptes à photopolymériser et à former des films minces amorphes et fortement fluorescents. Des monomères émettant dans le bleu, le vert et le rouge à partir d'une approche modulaire impliquant un même composé intermédiaire-clé ont été synthétisés, minimisant ainsi les étapes de synthèse. Ils ont conduit à la génération de films minces aux propriétés amorphes et électroniques gouvernées de manière indépendante par l'encombrement des substituants et l'appauvrissement du groupe électro-attracteur. Par simple irradiation UV et développement, des films insolubles d'épaisseur nanométrique et conservant leurs propriétés émissives ont été obtenus. Cette photopolymérisation a été exploitée pour fabriquer des systèmes multicouches après optimisation des conditions d'exposition, de la concentration en photoamorceur et des conditions environnementales. Des dispositifs électroluminescents ont été réalisés en couplant dépôt par voie liquide (spin-coating, ink-jet) et dépôt par évaporation pour les couches supérieures, et leurs performances testées.

Mots clés

Synthèse organique, Fluorescence, Photopolymérisation, Dépôt multicouche, OLED, Photolithographie, Impression jet d'encre

Abstract

This PhD work realized in co-supervision between the University of Nantes and the CEA-LETI in Grenoble aims at elaborating photopolymerizable emissive molecules to fabricate electroluminescent diodes following a solution process. Although many studies have been performed on the elaboration of photopolymerizable hole transporting layers to get rid of the commonly used evaporation processes, poorly compatible with large areas and expensive, little has been done on the wet deposition of emitting layers. The studies performed herein report on the syntheses, the characterizations, and the use of emissive small molecules, amenable to polymerize and form highly fluorescent amorphous thin films. Monomers emitting in the blue, green and red ranges have been synthesized following a modular strategy involving the same key intermediate compound, thereby minimizing the synthesis steps. They yielded thin films with amorphous and electronic properties ruled independently by the substituent bulkiness and the increasing power of the electron-withdrawing group. After simple UV irradiation and development, nanometric insoluble thin layers, remaining fluorescent, have been obtained. Such photopolymerization has been harnessed to fabricate multilayer systems, after optimization of the exposure conditions, the photo-initiator concentration and the surrounding environment. Electroluminescent devices have been realized by coupling this wet deposition process (e.g. spin-coating and inkjet) with the vacuum evaporation of top layers, and their performances have been measured.

Key Words

Organic synthesis, Fluorescence, Photopolymerization, Multilayer deposition, OLED, Photolithography, Inkjet printing