



**HAL**  
open science

## Optimisation des paramètres d'impression pour l'électronique imprimée sur supports souples.

Mathieu Fenoll

► **To cite this version:**

Mathieu Fenoll. Optimisation des paramètres d'impression pour l'électronique imprimée sur supports souples.. Génie des procédés. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2007. Français. NNT: . tel-00176225

**HAL Id: tel-00176225**

**<https://theses.hal.science/tel-00176225>**

Submitted on 2 Oct 2007

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# **INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE**

*N° attribué par la bibliothèque*

|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|

## **THESE**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'INP Grenoble**

***Spécialité : Génie des Procédés***

préparée au Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers  
de l'Ecole Française de Papeterie et des Industries Graphiques – UMR CNRS 5518,  
dans le cadre de l'Ecole Doctorale *Science des Matériaux et Génie des Procédés*

présentée et soutenue publiquement

par

**Mathieu Fenoll**

Le 28 juin 2007

## **Optimisation des paramètres d'impression pour l'électronique imprimée sur supports souples**

Directeur de Thèse : Eliane ROUSSET  
Co-directeur de Thèse : Robert CATUSSE

### **COMPOSITION DU JURY**

M.	Naceur BELGACEM	Président
M.	Hervé CHERADAME	Rapporteur
M.	Josep COLOM PASTOR	Rapporteur
Mme	Eliane ROUSSET	Directeur de thèse
M.	Robert CATUSSE	Co-directeur de thèse
M.	Patrice GIRAUD	Examineur



La théorie c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne.  
La pratique c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi.

*Einstein, Albert*



# Remerciements

Le présent travail a été effectué au sein du Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers (LGP2) de l'École Française de Papeterie et des Industries Graphiques de Grenoble.

Cette thèse doit beaucoup à nombre de personnes qui ont eu la gentillesse de me conseiller, de me m'aider ou de me soutenir. Mes remerciements les plus sincères s'adressent à toutes celles et ceux qui, de près ou de loin, ont grandement contribué à mener à bien cette étude.

Mes premières pensées vont naturellement au Professeur Gérard Baudin (†) qui fut à l'initiative de ce projet de recherche et sans qui je n'aurais pas eu l'opportunité d'intégrer le LGP2.

Je tiens à remercier vivement Madame Eliane Rousset, directrice de cette thèse, pour sa confiance, son soutien et sa constante bonne humeur. Nos nombreuses discussions m'ont grandement enrichi et m'ont toujours permis d'avancer.

Je remercie, avec une aussi grande reconnaissance, Monsieur Robert Catusse qui a accepté de partager la direction de cette thèse. Son écoute, sa disponibilité et sa gentillesse ont été capitales à l'accomplissement de ce projet.

Je suis persuadé que ces quatre années de collaboration ne pourront s'arrêter aussi rapidement, malgré mon départ pour des lieux plus ensoleillés.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Naceur Belgacem, Professeur à l'INP Grenoble, qui a accepté de présider mon jury et qui a su détendre l'atmosphère de ma soutenance lorsqu'elle commençait à devenir pesante... je tiens également à le remercier pour tout ce qu'il a pu m'apporter humainement et scientifiquement lors de nos nombreuses réunions (je vais construire ma pyramide avec une base la plus large possible...).

J'exprime ma gratitude à Monsieur Hervé Cheradame, Professeur émérite à l'Université d'Evry et Monsieur Josep Collomb Pastor, Professeur à l'Université Polytechnique de Catalogne pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. Merci pour leur lecture attentive (malgré les nombreuses « coquilles »), leurs remarques pertinentes et leurs suggestions.

Je remercie Monsieur Patrice Giraud d'avoir accepté d'être examinateur au sein du jury de soutenance. Son expertise en jet d'encre et sa connaissance des attentes industrielles nous ont permis d'orienter la discussion vers d'autres perspectives liées à cette thématique de recherche.

Je remercie vivement toutes les personnes de l'équipe Science et Techniques Graphiques du LGP2 pour leur enseignement quotidien, aussi bien théorique que pratique, des techniques d'impression. Merci à Bernard Pineaux et Anne Blayo pour leurs relectures attentionnées de mes différents abstracts et articles en anglais (non Anne je n'ai plus de « petite » question pour toi...), merci à Jean-Luc Tourron pour les « riches » échanges à côté de plaques offset waterless, merci à Denis Curtil pour tout le temps passé auprès de la Galaxy 256 et pour ses conseils avisés en résistance carré et autre conductivité, merci à Didier Chaussy pour son écoute lors de mes quelques « coups de blues » de 19h30 en fin de thèse...

Deux étudiants m'ont accompagné dans cette étude et ont étoffé la partie expérimentale. Une mention spéciale est donc attribuée à Celine David et Simon Deschatrette qui m'ont supporté durant les six mois de leur stage. Merci à vous...

L'ambiance sur le lieu de travail est certainement mon principal moteur ; merci à vous tous les thésards (présents, passés ou futurs) pour la joie de vivre que vous apportez au sein du laboratoire, ne changez rien... La liste des doctorants que j'ai croisé est trop longue et je ne voudrais en aucun cas oublier quelqu'un. Cependant j'ai pu créer de vraies amitiés qui j'espère perdureront en dehors des murs du LGP2. Je pense particulièrement à Seb (mon argentin favoris), à RJ et Babacar mes colocataires du B117, à Ruben italien toujours de bonne humeur, à Ô la cuisinière expérimentale, à Crétinou il se reconnaîtra, à Christophe au pays de Caribous, à Johanne la plus heureuse des mamans, à Nicolas mon compère d'IUP, et finalement à toute la nouvelle classe Jack, les Pierres et les Jeremies, Gilberto, Abdelkader, bonne route à vous...

Je ne pourrais dans cette partie oublier toutes les personnes des services administratif, technique ou informatique et tous les techniciens ou autres ingénieurs qui sont toujours là pour résoudre nos problèmes plus compliqués les uns que les autres. Merci à vous : Charlotte, Chu, Bertine, Olivier, Philippe L., Philippe S., Xavier, Jean-Marc, Anne-Marie, Stéphane, Isabelle, Pascale, Lydia, Mazen, Laure, Franck, Zouhir, Momo, Yves, Gilou, Steph, Karine, Cécile, Marie-Thérèse, Marie-Christine... merci également à tous ceux qui animent le café de 8h...

Merci à mes amis de près ou de loin qui sont restés constants dans leur témoignage d'affection, je pense particulièrement à la bande des « Baltringues », (une mention spéciale pour Jourax le seul qui s'est déplacé le 28 !!), la bande des Jean-Jean (n'oubliez pas « ki roue Leub embout leuh ») une grande bise pour vous toutes et tous...

Je tiens à rendre un hommage tout particulier à Carolina, l'élue de mon cœur, qui a su m'accompagner et m'encourager dans les périodes difficiles de fin de thèse...

Enfin, je remercie profondément ma famille, et plus particulièrement mon frère Guillaume et mes Parents qui ont su m'entourer et me soutenir durant toute ma longue période en tant qu'étudiant. Je leur dédie ce travail, il représente l'expression de toute la reconnaissance et toute la fierté, ainsi que tout l'amour que je leur porte...

Ces quatre années passées au sein du LGP2 resteront imprimées dans ma mémoire...

*À la mémoire de Lucienne COCHE*  
*In memory of Emmanuel HOSTACHE*



# Table des matières

<b>REMERCIEMENTS</b>	<b>- 5 -</b>
<b>TABLES DES MATIERES</b>	<b>9</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>15</b>
<b>PREMIERE PARTIE : ETUDE PRELIMINAIRE ET CONNAISSANCES GENERALES EN RELATION AVEC NOTRE THEMATIQUE DE RECHERCHE</b>	<b>17</b>
<b>CHAPITRE 1 : LES TECHNIQUES CLASSIQUES INDUSTRIELLES D'IMPRESSION ET LES ENCRE EN IMPRIMERIE</b>	<b>19</b>
<b>1 LA SERIGRAPHIE</b>	<b>21</b>
1.1 Historique	21
1.2 Principe	21
<b>2 LE JET D'ENCRE</b>	<b>22</b>
2.1 Historique	22
2.2 Principe	23
2.2.1 Le jet continu	23
2.2.2 La goutte à la demande	24
<b>3 LE PROCEDE D'IMPRESSION OFFSET CONVENTIONNEL</b>	<b>25</b>
3.1 Historique	25
3.2 Généralités	26
3.3 Principe	27
<b>4 LA FLEXOGRAPHIE</b>	<b>28</b>
4.1 Historique	28
4.2 Généralités	29
4.3 Le principe de la flexographie	29
3.3.1 L'anilox	30
3.3.2 La forme imprimante	30
<b>5 L'HELIOGRAVURE</b>	<b>31</b>
5.1 Historique	31
5.2 Principe du procédé	31
5.2.1 La gravure conventionnelle ou gravure chimique :	32
5.2.2 La gravure analogique et électromécanique des cylindres :	32
5.2.3 La gravure numérique et électromécanique :	33

5.2.4	La gravure numérique :	_____	33
<b>6</b>	<b>LES ENCRE EN IMPRIMERIE</b>	<b>_____</b>	<b>34</b>
<b>6.1</b>	<b>La composition</b>	_____	<b>34</b>
<b>6.2</b>	<b>Le séchage</b>	_____	<b>34</b>
5.2.1	Le séchage physique ou séchage par infiltration (encre Coldset) :	_____	34
5.2.2	Le séchage chimique est encore appelé séchage par oxydo-polymérisation.	_____	35
5.2.3	Le séchage mixte,	_____	35
5.2.4	Le séchage thermique :	_____	35
5.2.5	Les séchages par rayonnement :	_____	35
<b>6.3</b>	<b>Les encres pour le procédé Jet d'encre</b>	_____	<b>35</b>
<b>6.4</b>	<b>Les encres pour la Sérigraphie</b>	_____	<b>36</b>
<b>6.5</b>	<b>Les encres en Offset</b>	_____	<b>36</b>
<b>6.6</b>	<b>Les encres en Héliogravure</b>	_____	<b>36</b>
<b>6.7</b>	<b>Les encres en Flexographie</b>	_____	<b>36</b>
<b>6.8</b>	<b>Les encres conductrices</b>	_____	<b>37</b>
	<b>CHAPITRE 2 : LA PHYSICO-CHIMIE DES INTERFACES</b>	<b>_____</b>	<b>39</b>
<b>1</b>	<b>INTERACTIONS MOLECULAIRES: COHESION DES MATERIAUX</b>	<b>__</b>	<b>40</b>
<b>1.1</b>	<b>La liaison covalente</b>	_____	<b>40</b>
<b>1.2</b>	<b>La liaison métallique</b>	_____	<b>41</b>
<b>1.3</b>	<b>Les liaisons dues aux forces coulombiennes</b>	_____	<b>41</b>
1.3.1	La liaison ionique	_____	41
1.3.2	Liaison entre ion et dipôle	_____	42
<b>1.4</b>	<b>Les interactions de Van der Waals</b>	_____	<b>43</b>
1.4.1	Les interactions dipôle - dipôle dites interactions de Keesom	_____	44
1.4.2	Les interactions dipôle - dipôle induit dites interactions de Debye	_____	45
1.4.3	Les interactions dispersives dites de London	_____	46
<b>1.5</b>	<b>Les interactions Acide/Base (Lewis)</b>	_____	<b>47</b>
1.5.1	La liaison hydrogène (ou liaison polaire)	_____	47
1.5.2	La liaison hydrophobe (ou liaison apolaire)	_____	47
<b>2</b>	<b>TENSION SUPERFICIELLE ET ENERGIE DE SURFACE</b>	<b>_____</b>	<b>48</b>
<b>2.1</b>	<b>Travail d'adhésion et de cohésion</b>	_____	<b>48</b>
<b>2.2</b>	<b>Définition générale de l'énergie de surface</b>	_____	<b>49</b>
<b>2.3</b>	<b>Définition de la tension superficielle d'un liquide</b>	_____	<b>50</b>
<b>2.4</b>	<b>Interprétation microscopique de la tension superficielle d'un liquide :</b>	_____	<b>51</b>
<b>2.5</b>	<b>Molécules tensioactives en solution aqueuses</b>	_____	<b>52</b>
2.5.1	Les différentes classes de tensioactifs	_____	53
2.5.2	L'autoagrégation ou micellisation	_____	54

<b>2.6</b>	<b>Etude des interactions solide/liquide : la mouillabilité</b>	<b>54</b>
2.6.1	Définition	54
2.6.2	La pression d'étalement	55
2.6.3	La relation de Young-Dupré	56
2.6.4	Cas des surfaces réelles	56
2.6.5	Calcul de l'énergie de surface d'un solide	57
2.6.5.1	Zisman	57
2.6.5.2	Fowkes	57
2.6.5.3	Owens-Wendt	58
2.6.5.4	Wu	59
2.6.5.5	Les approches acide-base	59
<b>3</b>	<b>RAPPELS DE RHEOLOGIE</b>	<b>61</b>
3.1	Cisaillement uniforme	61
3.2	Définition du matériau viscoélastique	62
3.3	L'écoulement	62
	<b>CHAPITRE 3 : PROPRIETES ELECTRIQUES DES MATERIAUX</b>	<b>65</b>
<b>1</b>	<b>QUELQUES DEFINITIONS</b>	<b>66</b>
<b>2</b>	<b>STRUCTURE ELECTRONIQUE DES MATERIAUX EN CHIMIE ORGANIQUE</b>	<b>67</b>
<b>3</b>	<b>LES POLYMERES CONDUCTEURS</b>	<b>68</b>
3.1	Les polymères conducteurs ioniques	69
3.2	Les polymères conducteurs chargés (ou polymères conducteurs extrinsèques).	69
3.3	Polymères conducteurs intrinsèques	70
<b>4</b>	<b>POLYMERES CONJUGUES</b>	<b>73</b>
4.1	Dopage des polymères conjugués	74
4.2	Présentation et exemples de polymère conjugués	77
4.2.1	La Polyaniline	77
4.2.2	Les polythiophènes	79
4.2.3	Le PEDOT-PSS	79
<b>5</b>	<b>INTRODUCTION A L'ELECTRONIQUE IMPRIMEE</b>	<b>80</b>
5.1	Les limites du Silicium	81
5.2	L'électronique imprimée	82
5.3	Les différentes techniques d'impression pour l'électronique imprimée	84
5.3.1	Les pionnières : la sérigraphie et le jet d'encre	84
5.3.1.1	La Sérigraphie	84
5.3.1.2	Le jet d'encre	84
5.3.2	Les techniques classiques industrielles ("roll to roll")	85
5.3.2.1	L'offset	85
5.3.2.2	La flexographie	85
5.3.2.3	L'héliogravure	86

<b>5.4</b>	<b>Les techniques d'impression pour l'électronique imprimée: Etat de l'art</b>	<b>86</b>
5.4.1	Le jet d'encre	87
5.4.2	Les techniques "roll to roll"	89
5.4.2.1	L'offset	89
5.4.2.2	L'héliogravure et la flexographie	89
<b>DEUXIEME PARTIE : MATERIEL ET METHODES</b>		<b>91</b>
<b>CHAPITRE 1 : LES PROCEDES D'IMPRESSION MIS EN ŒUVRE DANS CETTE RECHERCHE</b>		<b>93</b>
<b>1</b>	<b>LES APPAREILS</b>	<b>94</b>
1.1	Le modèle IGT C1-5	94
1.2	Le modèle IGT F1	96
1.2.1	Le mode héliogravure	96
1.2.2	Le mode flexographie	97
1.3	Le Flexiproof 100	97
<b>2</b>	<b>LES ENCREES</b>	<b>98</b>
2.1	Les encres pigmentaires	98
2.2	Les encres polymères	98
<b>CHAPITRE 2 : SURFACES ET INTERFACES</b>		<b>101</b>
<b>1</b>	<b>MESURE DE LA TENSION SUPERFICIELLE</b>	<b>102</b>
1.1	Le tensiomètre	102
<b>2</b>	<b>DETERMINATION DES ENERGIES DE SURFACE DES SOLIDES</b>	<b>103</b>
2.1	La méthode par analyse d'image	104
2.2	La méthode de la large goutte	104
<b>3</b>	<b>PROFILOMETRIE OPTIQUE</b>	<b>106</b>
3.1	Ecart moyen arithmétique	108
3.2	Profondeur moyenne de rugosité	109
3.3	Facteur d'asymétrie	109
3.4	Facteur d'aplatissement	110
<b>4</b>	<b>MESURES OPTIQUE EN 3D</b>	<b>111</b>
<b>5</b>	<b>MESURES DES CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES PAPIERS.</b>	<b>112</b>
5.1	Le lissé Bekk	112
5.1.1	Principe de la mesure	112
5.2	La rugosité :	113
5.2.1	La rugosité Bendtsen	113
5.2.2	La rugosité PPS (Parker Print Surf)	114
5.3	La perméabilité	114

<b>6 MESURES RHEOLOGIQUES</b>	<b>115</b>
6.1 Comportement en écoulement	115
<b>CHAPITRE 3 : MESURES ELECTRIQUES</b>	<b>117</b>
<b>1 SYSTEME DEUX POINTES</b>	<b>118</b>
<b>2 LE DISPOSITIF A 4 POINTES</b>	<b>119</b>
<b>TROISIEME PARTIE : RESULTATS ET DISCUSSIONS</b>	<b>121</b>
<b>CHAPITRE 1 : ETUDE DE LA SURFACE</b>	<b>123</b>
<b>1 CARACTERISATIONS DES SUPPORTS</b>	<b>124</b>
1.1 Rôle du support	124
1.2 Les supports papiers	124
1.2.1 Les tests physiques	125
1.2.2 Représentation en 3D des surfaces avec l'Alicona	128
1.3 Les supports plastiques	129
1.3.1 Détermination de l'énergie de surface des supports	130
1.3.2 Mesure de la rugosité par profilométrie optique	132
<b>CHAPITRE 2 : FORMULATION ET CARACTERISATION DES ENCRES</b>	<b>135</b>
<b>1 ENCRES POUR LE PROCEDE OFFSET</b>	<b>136</b>
1.1 Mesure de la tension superficielle de l'encre offset waterless	136
1.2 Mesures rhéologiques de l'encre offset	137
<b>2 ENCRES POUR LES PROCEDES HELIOGRAVURE ET FLEXOGRAPHIE</b>	<b>137</b>
2.1 Encres à pigments métalliques	138
2.1.1 Mesure de la tension superficielle	138
2.1.2 Etude rhéologique	138
2.2 Encres conductrices à base de Polyaniline	139
2.2.1 Mesure de la tension superficielle	139
2.2.2 Etude rhéologique	139
2.3 Encres conductrices à base de Poly(éthylène dioxythiophène)	140
2.3.1 Mesure de la tension superficielle	141
2.3.2 Etude rhéologique des émulsions	141
2.4 Bilan de l'étude des encres ou solutions commerciales	142
2.5 Optimisation de la formulation d'encre à base de PEDOT	142
2.5.1 Modification de la viscosité	143
2.5.2 Modification de la tension superficielle	147

2.5.2.1	Ajout d'un co-solvant _____	147
2.5.2.2	Ajout d'un tensioactif _____	149
2.5.3	Conclusions sur la formulation d'encres conductrices à base de Baytron P. _____	155
<b>2.6</b>	<b>Formulation d'encre diélectrique _____</b>	<b>156</b>
<b>CHAPITRE 3 : ETUDE DES DEPOTS _____</b>		<b>159</b>
<b>1 DEPOTS D'ENCRE OFFSET. _____</b>		<b>160</b>
<b>1.1</b>	<b>Réalisation des formes imprimantes. _____</b>	<b>160</b>
1.1.1	Optimisation du temps d'insolation. _____	160
<b>1.2</b>	<b>Caractérisations physiques des dépôts d'encre. _____</b>	<b>161</b>
1.2.1	Influence de la pression d'impression. _____	161
1.2.2	Influence de l'encrage. _____	163
1.2.2.1	Caractérisation du transfert d'encre. _____	163
1.2.2.2	Détermination du temps d'encrage optimal. _____	165
1.2.3	Caractérisations électriques des dépôts _____	166
<b>1.3</b>	<b>Conclusions _____</b>	<b>169</b>
<b>2 DEPOTS D'ENCRE EN HELIOGRAVURE: _____</b>		<b>171</b>
<b>2.1</b>	<b>Formes imprimantes : _____</b>	<b>171</b>
<b>2.2</b>	<b>Impressions. _____</b>	<b>174</b>
2.2.1	Encre Panipol. _____	174
2.2.2	Encre à base de pigments métalliques _____	176
2.2.3	Les encres à base de Baytron P _____	185
2.2.3.1	Effet de la modification de la tension superficielle _____	185
2.2.3.2	Dopage secondaire par le co-solvant _____	188
2.2.3.3	Optimisation des paramètres d'impression _____	192
2.2.3.4	Conclusion sur les dépôts d'encre à base de Baytron P _____	193
<b>3 DEPOTS REALISES EN FLEXOGRAPHIE _____</b>		<b>196</b>
<b>3.1</b>	<b>La forme imprimante _____</b>	<b>196</b>
<b>3.2</b>	<b>Les impressions _____</b>	<b>197</b>
<b>4 CONCLUSION DE L'ETUDE DES IMPRESSIONS FLEXOGRAPHIQUES _____</b>		<b>198</b>
<b>CONCLUSION GENERALE _____</b>		<b>199</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE _____</b>		<b>203</b>

# Introduction Générale

L'électronique imprimée est une technologie relativement nouvelle qui peut être définie comme l'impression de composants électroniques sur des supports tels que le papier, le plastique ou le textile en utilisant des procédés d'impression standard tels que la sérigraphie, la flexographie, l'héliogravure et l'offset. Au lieu d'imprimer avec les encres classiques, des encres électriquement fonctionnelles sont employées pour réaliser des dispositifs actifs tels que des transistors. Nous pouvons nous attendre à ce que l'électronique imprimée facilite l'essor de l'électronique à faible coût utilisée pour des applications non liées à l'électronique conventionnelle, telle que les affichages flexibles ou les étiquettes intelligentes (RFID).

Il faut remonter à la fin des années 70 pour expliquer la naissance de l'électronique imprimée. En effet, c'est en 1977 que Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid et Hideki Shirakawa démontrèrent l'existence de polymères à forte conductivité. Leur recherche a été couronnée par le prix Nobel de Chimie en 2000. Pour qu'un polymère puisse conduire l'électricité, il doit au moins comporter alternativement des liaisons simples et doubles entre ses atomes de carbone. Il doit aussi être «dopé», ce qui consiste à enlever des électrons (par oxydation) ou à en ajouter (par réduction). Ces lacunes ou ces électrons supplémentaires permettent une circulation électronique tout au long de la molécule - qui devient ainsi conductrice d'électricité. Ces travaux ont ouvert la voie et aujourd'hui les polymères conducteurs sont devenus un champ de recherche majeur pour les chimistes comme pour les physiciens. Leur plus ou moins grande facilité à être mis en solution est un atout pour leur utilisation comme encre.

L'électronique imprimée a gagné beaucoup d'intérêt au cours des cinq dernières années en raison de sa promesse de réduire considérablement le coût de beaucoup d'applications électroniques. Si les objectifs en termes de prix sont atteints, l'intérêt porté envers cette catégorie d'application devrait grandement s'accroître. Cependant, avant de passer à la réalisation de ces produits à grande échelle, les travaux de recherche doivent préciser la faisabilité et les performances des différents procédés d'impression pour le transfert d'encres conductrices.

Les thématiques touchées sont nombreuses ; la formulation d'encres spécifiques, pigmentaires ou à base de polymère est certainement au cœur de la problématique. Cette étude confirme que chaque procédé d'impression nécessite des encres aux caractéristiques rhéologiques et physico-

chimiques spéciales. En outre, les problèmes de mouillabilité des supports et d'adhésion des encres demandent une caractérisation fine des surfaces.

Cette étude a été développée autour de trois axes. La première partie traite de la caractérisation des différents supports utilisés pour les impressions. Le second axe est articulé autour de la formulation des différentes encres à base de polymère conducteur. La caractérisation de ces encres en comparaison d'encres commerciales est ensuite abordée. Finalement, nous présentons l'étude des dépôts réalisés selon différents procédés.

# **PREMIERE PARTIE :**

## **ETUDE PRELIMINAIRE ET CONNAISSANCES GENERALES EN RELATION AVEC NOTRE THEMATIQUE DE RECHERCHE**



## **Chapitre 1 :**

# **Les techniques classiques industrielles d'impression et les encres en imprimerie**

## Les techniques classiques et les encres en imprimerie

« *Produire ou laisser une marque, une empreinte sur une surface par pression sur cette surface -- Imprimer la marque de ses pas sur la neige.* » voici une définition du verbe *imprimer* qui est bien entendu trop restrictive lorsque que nous nous plaçons dans le contexte de l'Imprimerie. Imprimer c'est aussi : déposer par contact ou non de l'encre sur un support pour créer un motif ; la notion de contact ou non prend alors toute son importance. En effet, il existe deux types de techniques d'impression : avec contact (direct ou indirect) ou sans contact entre la forme imprimante et le support. La catégorie sans contact est représentée par les procédés numériques tels que le jet d'encre et les procédés électrostatiques. La classification de la famille avec contact se fait en fonction de la forme imprimante : en relief, en creux ou à plat.

Nous présenterons dans la suite de ce chapitre les procédés qui sont ou seront susceptibles d'être acteurs dans le marché de l'électronique imprimée. Nous aborderons tout d'abord la sérigraphie et le jet d'encre qui sont actuellement les deux technologies les plus utilisées pour imprimer des composants électroniques. Nous étudierons ensuite l'offset, l'héliogravure et la flexographie qui sont des procédés susceptibles d'être utilisés pour l'électronique imprimée.

# 1 La sérigraphie

C'est un procédé à plat qui est assimilable au pochoir, technique pour laquelle l'encre passe au travers de mailles d'un écran de soie, remplacée à l'heure actuelle par le nylon, le polyester ou une toile métallique.

## 1.1 Historique

La sérigraphie (de *sericum* la soie et *graphie* écriture) est une technique d'impression pouvant s'appliquer à des supports différents. Elle fut élaborée par les Japonais pour imprimer les blasons sur les kimonos. Elle est surtout utilisée dans le textile pour imprimer des motifs colorés et complexes de manière simple et reproductible. Il s'agit d'un procédé industriel.

La technique a aussi été employée dans l'art, notamment par le mouvement Pop art, et son emblème Andy Warhol, pour l'impression sur des toiles. Ses reproductions colorées de Marilyn Monroe tendent à vouloir montrer l'insertion des artistes dans la société de consommation !

Les premières manifestations sérigraphiques dans l'impression sur papier se situent dans les années 1920. C'est à Berlin que Kodloff et Biegeleisen en firent la première démonstration, en nommant le procédé « Siebdruck ». À partir de 1938, l'estampe s'empara de la sérigraphie, surtout après l'exposition des « serigraphs » de Guy MacCoy aux Etats-Unis.

## 1.2 Principe

Cette technique utilise un écran constitué par un cadre en alliage léger, à l'origine en bois, sur lequel est tendu une toile (textile ou métal) dont les mailles sont partiellement bouchées par une résine.

Afin de réaliser la matrice, la toile est enduite d'une résine photosensible positive (photosoluble) ou négative (photodurcissable) pour obstruer les mailles du tissu dans les zones non imprimantes et laisser ouvertes les zones imprimantes. La forme imprimante est réalisée par insolation de la résine à travers un masque ou un film tramé de photogravure : le typon. Le système négatif est le plus répandu. La forme imprimante est appelée pochoir.

La pression d'une racle sur l'écran permet d'étaler l'encre sur la forme imprimante puis lui fait traverser les mailles libres du tissu pour aller se déposer sur le support. Ainsi, l'encre se dépose seulement aux endroits souhaités permettant de reproduire un motif indéfiniment et sans altération.

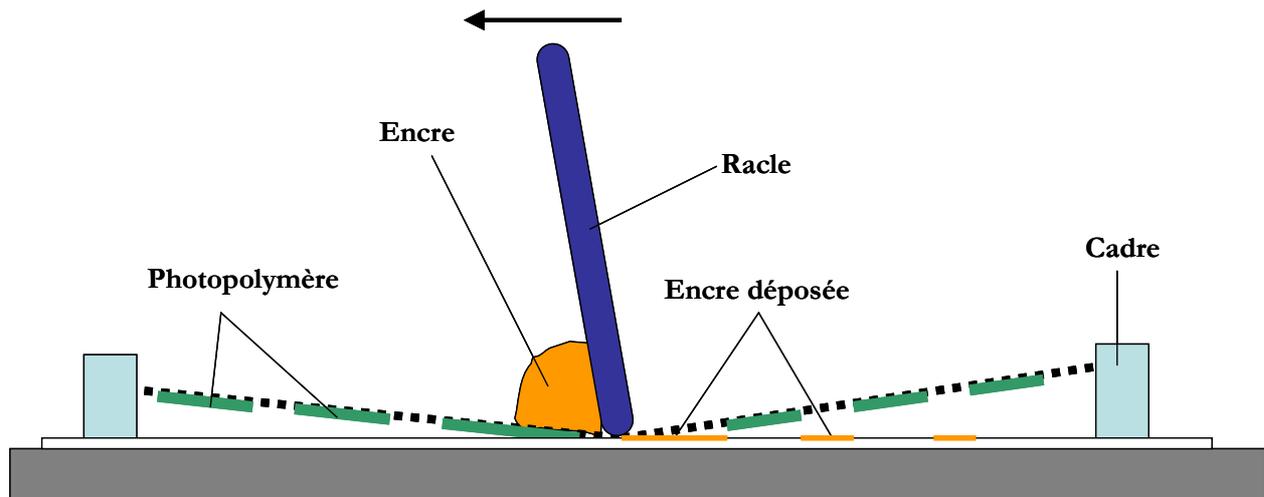


Figure (1-1) : schéma de principe de la sérigraphie

Il est possible d'imprimer en polychromie par superposition, ce qui impose l'utilisation de divers écrans (un par couleur) ; le séchage de chaque couche d'encre est nécessaire avant d'apporter la suivante car les épaisseurs déposées dépassent facilement 10  $\mu\text{m}$ .

## 2 Le jet d'encre

Le jet d'encre est un procédé d'impression sans contact dans lequel de très petites gouttes (de l'ordre de quelques picolitres) d'encre sont projetées par des buses. Le jet d'encre a été développé par des informaticiens dans les années 1970, afin de proposer une autre sortie aux ordinateurs que la très bruyante imprimante matricielle (aussi appelée imprimante à aiguilles). Il existe deux types de jet d'encre. Historiquement, c'est le « jet d'encre continu » puis la « goutte à la demande » qui ont été inventés.

### 2.1 Historique

C'est dans les années 1960 que le Dr Sweet de l'université Stanford a montré qu'en appliquant une onde de pression à une buse, l'encre pouvait se séparer en gouttes uniformes. Ensuite, en chargeant l'encre électriquement ou non, on peut dévier le jet en le faisant passer dans un champ électrique. Cette technique est appelée jet d'encre continu (continuous inkjet ou CIJ).

L'impression par jet d'encre continu, est apparue dans les années 1970. La firme A.B. Dick combine le concept du Mingograph (technologie développée par la firme Siemens-Elema en 1952 pour l'enregistrement de signaux électrique) avec l'idée d'imprimer des caractères à partir de matrice de points.

Cette société commercialise en 1968 la première imprimante à jet d'encre continu : Videojet 9600 series teleprinter. C'est IBM qui va breveter cette technologie dans les années 1970 et sortir l'imprimante IBM 4640 ink-jet en 1976.

À la même date, le professeur Hertz du Lund Institute of Technology en Suède développe la possibilité d'imprimer en niveaux de gris en faisant varier le nombre de gouttes par pixel. Cette invention est alors brevetée par Iris Graphics and Stork. Elle permet d'imprimer des images de plus grande qualité.

Peu après se développe le jet d'encre dit « goutte à la demande » (drop on demand : DOD). La goutte n'est générée que si elle est désirée sur le support, ce qui évite le dispositif complexe de déviation.

Les pionniers du DOD sont Zoltan, Kyser et Sears. Leur invention verra le jour en 1977 avec la Siemens PT-80 et en 1978 avec Silonics.

Le jet d'encre a alors connu son essor en même temps que le développement de l'informatique grand public. Actuellement, la technologie jet d'encre est en très fort développement, notamment grâce à la photographie numérique, la personnalisation des imprimés et la possibilité d'imprimer sur presque tous les supports avec des encres pigmentaires et UV.

## 2.2 Principe

Le procédé jet d'encre possède de nombreuses déclinaisons qui sont regroupées en deux grandes familles :

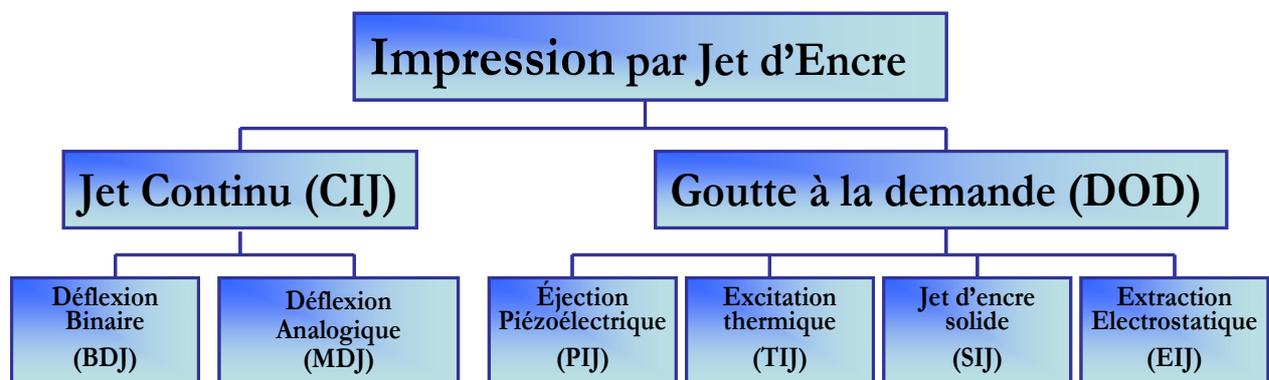


Figure (1-2) : les différentes déclinaisons du jet d'encre

### 2.2.1 - Le jet continu

Cette technologie est basée sur l'émission en continu de l'encre au travers d'une buse sous l'effet d'une pression de 3 ou 4 bars [Stefanini, 1996]. La formation de gouttes est due à la vitesse d'éjection qui crée des instabilités mécaniques dans le jet. La taille et la fréquence d'émission des gouttes sont intimement liées à la tension superficielle de l'encre, au diamètre de la buse ainsi qu'à la pression d'éjection. La discrimination entre les gouttes est réalisée de manière électrostatique [Thompson, 1998]. Lorsqu'elles sont formées en sortie de buse, les gouttes peuvent être chargées électriquement ou non en passant près d'une électrode.

Dans le procédé par déflexion binaire, les gouttes chargées sont déviées vers une gouttière pour être recyclées ; les gouttes non chargées se déposent sur le support d'impression et forment le motif.

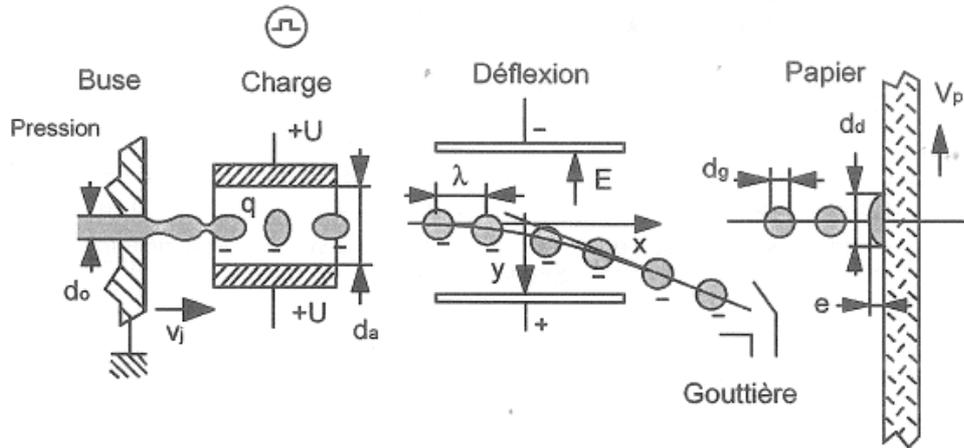


Figure (1-3) jet d'encre continu par déflexion binaire [Eltgen, 1992]

Dans le procédé utilisant la déflexion analogique (ou déflexion à plusieurs niveaux), les gouttes non chargées sont récupérées dans la gouttière, les gouttes chargées servent à imprimer. L'intensité de la charge appliquée à la goutte détermine sa trajectoire.

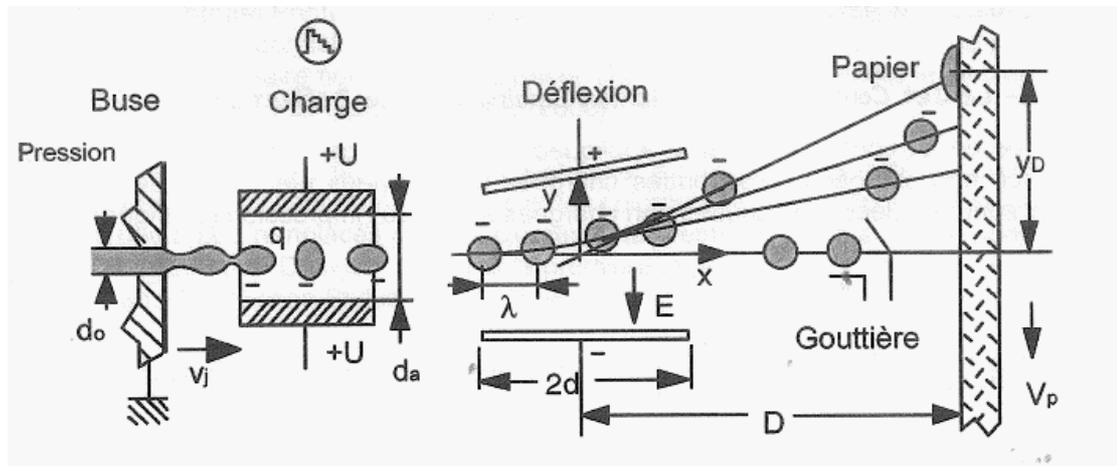


Figure (1-4) jet d'encre continu par déflexion à plusieurs niveaux [Eltgen, 1992]

### 2.2.2 - La goutte à la demande

Contrairement à la méthode du jet continu qui n'utilise qu'une partie des gouttes émises pour former le motif, cette technologie n'utilise que la quantité d'encre nécessaire à l'imprimé final. Ce procédé est donc beaucoup moins complexe mais en contre partie il reste moins rapide que le précédent.

La goutte à la demande est basée sur l'expulsion au travers d'une buse d'une goutte engendrée par la création d'une onde de pression à l'intérieur d'un micro-volume d'encre. Plusieurs technologies sont utilisées pour former la goutte d'encre.

Nous présentons ici la déformation d'un cristal piézoélectrique qui est le procédé le plus utilisé dans les imprimantes jet d'encre destinées à la bureautique (SOHO, Small Office, Home Office). [Eltgen, 1992]

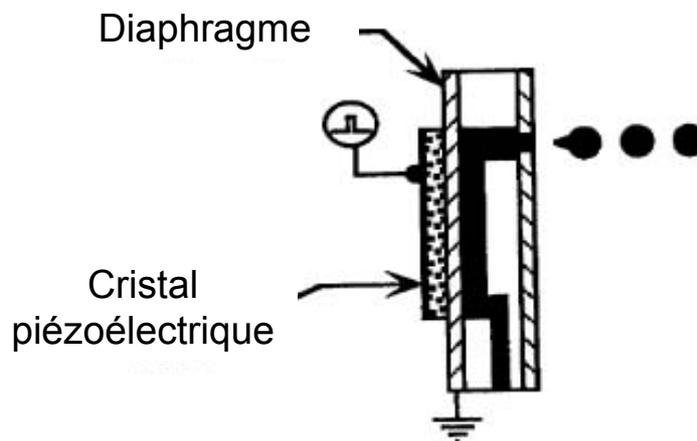


Figure (1-5) : formation de gouttes par déformation d'un cristal piézoélectrique

### 3 Le procédé d'impression offset conventionnel

#### 3.1 Historique

La première presse offset a été utilisée en Angleterre aux alentours de 1875, elle a été conçue pour imprimer sur des supports métalliques. Le cylindre était couvert par un carton spécialement traité qui transférait l'image de la pierre lithographique à la surface du métal. Environ cinq années plus tard, le carton recouvrant le cylindre offset fut remplacé par du caoutchouc qui reste le meilleur matériau.

Ce fut l'américain Ira Washington Rubel qui le premier, en 1903, utilisa une presse offset pour imprimer sur du papier. Il remarqua par hasard qu'à chaque fois qu'une feuille de papier n'était pas introduite dans la presse lors de l'impression, la pierre encrée imprimait l'image sur le cylindre recouvert de caoutchouc puis que la feuille suivante se trouvait imprimée sur les deux faces : en lithographie directe pour le recto et l'image provenant du rouleau caoutchouc pour le verso. Rubel remarqua ensuite que l'image imprimée sur le dos de la feuille était plus vive et plus nette, il expliqua ce phénomène par la plus grande compressibilité du caoutchouc par rapport à la pierre.

Il décida rapidement de fabriquer une presse (figure (1-6)) qui reporte les images de la plaque sur le blanchet puis du blanchet au papier.

A la même période, les frères Charles et Albert Harris observèrent ce phénomène et développèrent une presse offset pour Harris Automatic Press Compagny.

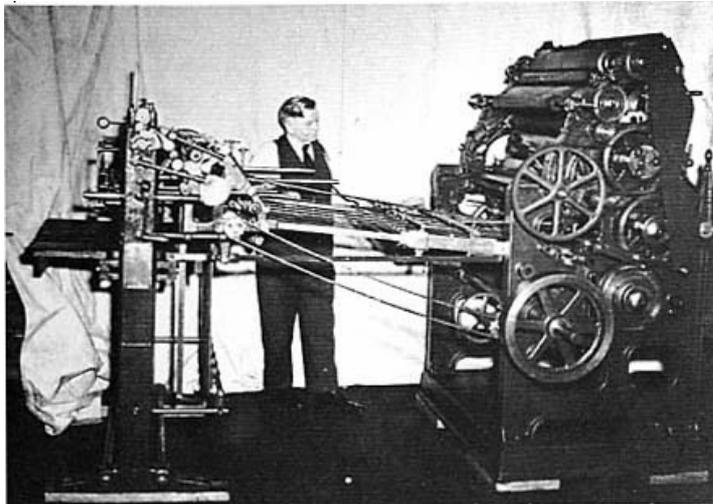


Figure (1-6) : Ira RUBEL avec sa presse offset

Durant les années 50, l'impression offset devint la plus populaire des techniques d'impression. Les trois quarts des imprimés sont toujours imprimés en offset. Ce développement a été possible grâce à l'amélioration des plaques, des blanchets, des encres et des papiers. Les presses et leur vitesse de production ont-elles aussi été optimisées.

### ***3.2 Généralités***

Aujourd'hui, l'impression numérique gagne des parts de marché répondant à la demande des courts tirages avec un coût moins élevé et à la personnalisation. Le succès de l'offset est dû entre autre à sa souplesse et à sa capacité à s'adapter à une large variété de produits. L'offset permet de couvrir une gamme de tirages importants. En effet, ce procédé est rentable pour des tirages allant de quelques milliers à quelques centaines de milliers d'exemplaires d'impression. Au-delà l'héliogravure lui sera préférée. De plus, l'offset fournit des impressions de qualité, à un coût relativement faible. Parmi les produits, nous pouvons noter des publications en tous genres (presse quotidienne et périodique, publicité, livres, catalogues, brochures...), des emballages (cartons, étiquettes ...). Les supports imprimés sont très divers : papiers, cartons, polymères, métaux.

### 3.3 Principe

Le procédé offset se différencie des autres procédés classiques d'impression principalement par le mode de formation de l'image sur la forme imprimante appelée « plaque ». Pour la flexographie la forme imprimante possède des différences de relief (zones en relief encrées), pour l'héliogravure ce sont des alvéoles en creux qui se remplissent d'encre, en offset la forme imprimante est quasiment plane. La discrimination entre les zones imprimantes qui doivent recevoir l'encre et les zones non imprimantes/sans encre, est uniquement basée sur des considérations physico-chimiques.

Dans le procédé offset conventionnel, deux fluides interviennent : l'encre (grasse et visqueuse) et la solution de mouillage (80 à 90% d'eau et des additifs). Cette dernière s'étale sur les zones non imprimantes hydrophiles empêchant ainsi l'encre de se déposer. Les zones imprimantes, non recouvertes de solution de mouillage, sont oléophiles pour recevoir l'encre.

Une seconde particularité du procédé offset réside dans le double transfert de l'image qui est reportée sur une surface caoutchoutique, le blanchet, avant d'être imprimée sur le support d'impression. Cette étape intermédiaire qui fait intervenir un matériau compressible hydrophobe, évite le transfert d'eau sur le support (dans le cas de l'offset conventionnel), minimise l'usure de la plaque d'impression et permet un meilleur contrôle du transfert d'encre.

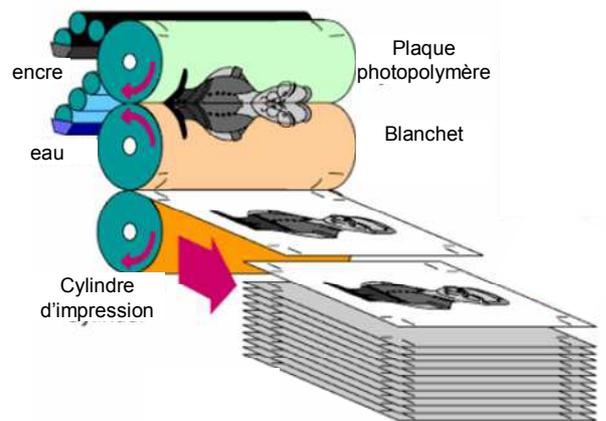


Figure (1-7) : schéma du principe de l'offset (<http://www.bobs.co.uk/print/Offset.html>)

Le maintien de l'équilibre eau/encre dans le procédé d'impression offset conventionnel engendre de nombreuses contraintes de fonctionnement ; des tentatives pour éliminer ce facteur contraignant ont peu à peu émergé.

A la fin des années 60, la société 3M propose pour la première fois l'idée de l'offset sans mouillage ou « waterless ». La physico-chimie des plaques est entièrement revue : les zones non-image (ZNI) sont recouvertes de silicone, les zones image (ZI) sont constituées d'aluminium vierge. Des problèmes de fragilité de ces nouvelles plaques incitent 3M à arrêter ses recherches. Après 15 années de mise au point, c'est la société japonaise Toray Industries, spécialisée dans le développement de matériaux synthétiques, qui présente la plaque « Toray Waterless » avec sa

couche de silicone et sa couche réceptrice d'encre (1977). Ce n'est qu'au début des années 90 que les fabricants d'encre commencent à développer des gammes de produits pour ce procédé (encre dont la rhéologie est plus stable en température).

Dans le procédé offset waterless, la solution de mouillage est remplacée par une couche de silicone sur la plaque offset et qui forme donc les zones non-imprimantes.

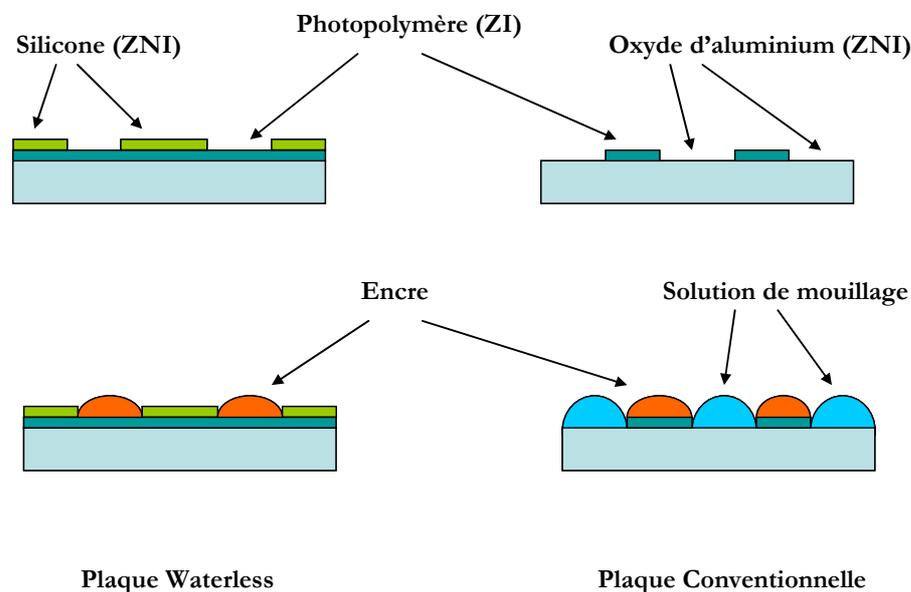


Figure (1-8) : comparaison des plaques offset conventionnelle et Waterless

## 4 La flexographie

### 4.1 Historique

Ce procédé a longtemps été traité en parent pauvre ; il faut dire que les matériels étaient peu précis et que les encres, au départ, n'étaient pas adaptées (encres du procédé héliogravure). En 1893 un anglais déposa un brevet où il faisait mention d'une impression rotative avec des plaques de caoutchouc en relief. Dès le début du XX<sup>ème</sup> siècle, les progrès dans le domaine de la chimie permirent un essor relatif de ce procédé grâce à un colorant issu de la distillation de la houille : l'aniline ; une encre liquide à séchage presque instantané pouvait être produite par dissolution. Il prit le nom de procédé « à l'aniline ». Les imprimeurs n'ont jamais réellement reconnu ce procédé à part entière. Seule la nécessité d'imprimer en grande quantité sur des sacs papiers ou plastiques de toutes dimensions ainsi que l'avènement de la personnalisation des emballages par la publicité ont apporté à ce procédé un essor considérable. Il faut noter que techniquement, les presses utilisées en flexographie sont beaucoup plus simples que celles utilisées pour le procédé offset. En 1952, après de nombreux progrès aux niveaux des encres, des clichés et du matériel, l'Institut de l'Emballage aux Etats-Unis donna le nom de Flexographie à ce procédé en relief. Aujourd'hui la flexographie ne fait plus figure de parent pauvre.

## 4.2 Généralités

« Ces dix dernières années, la flexographie s'est affirmée en gagnant des parts de marché dans l'impression d'emballages. Cette évolution est étroitement liée aux progrès techniques des presses – disparition des systèmes d'engrenage avec la technologie de l'entraînement direct, rouleaux anilox céramiques gravés laser, chambres à racles, clichés minces photopolymères sur cylindre ou manchons, gravure numérique des clichés – et à la disponibilité de différents types d'encre à l'eau, à solvant ou UV.

Ces avancées permettent d'imprimer une grande variété de matériaux, du film mince au carton, avec un meilleur repérage, plus de précision et un plus faible élargissement du point de trame. Pour des produits haut de gamme, la qualité s'impose et la tendance va dans le sens de l'incorporation de groupes flexo dans les presses offset dédiées aux impressions de cartonnages ou d'étiquettes. »  
-Eliane Rousset-

## 4.3 Le principe de la flexographie

La flexographie est une technique d'impression en relief, c'est-à-dire que les zones image sont en relief. Plusieurs types de presses flexographiques existent ; chacune est développée pour un usage précis. Le transfert de l'encre sur le support est l'un des principaux facteurs influençant la qualité du motif final [White,].

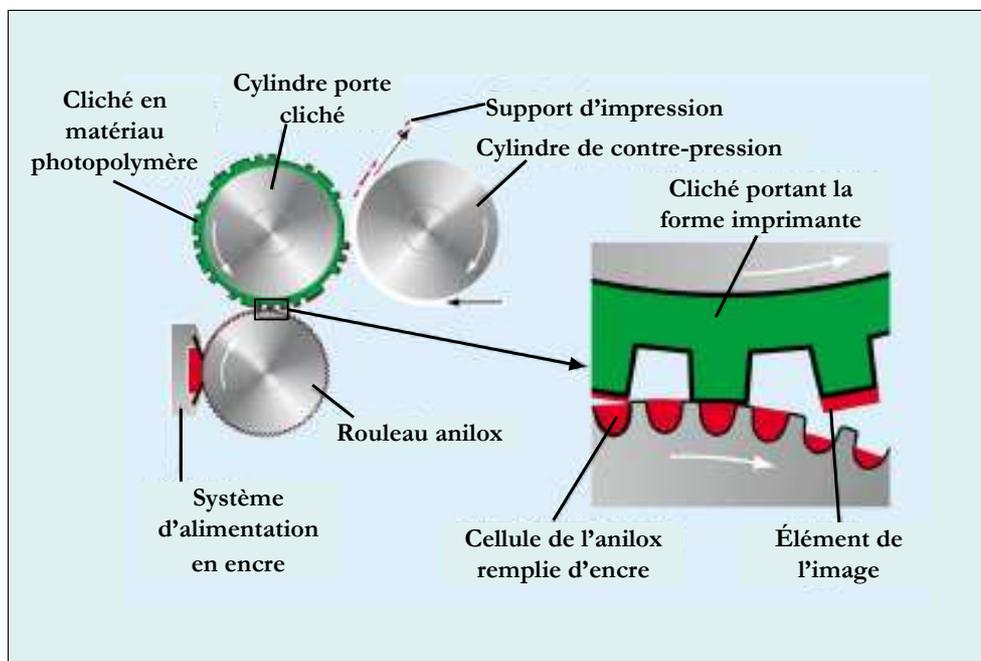


Figure (1-9) : schéma de principe de la flexographie. (H. Kipphan, Handbook of Print Media)

### 4.3.1 - L'anilox

Les encres à séchage rapide et à faible viscosité, utilisées en flexographie, nécessitent l'emploi d'un rouleau anilox qui est gravé d'une matrice de cellules permettant un transfert d'encre rapide et constant sur la forme imprimante. La configuration et le volume des cellules gravées sur le rouleau anilox, la pression exercée entre les cylindres ainsi que l'utilisation d'un mécanisme de racle contrôlent la quantité d'encre transférée au support.

La forme et le volume des cellules sont choisis en fonction de plusieurs paramètres physiques du procédé : le système de racle, les performances de la presse, les propriétés du support, les motifs à imprimer et le type d'encre [Chalmers, I.R.] (à base de solvant ou d'eau).

Les avancées technologiques ont conduit à des rouleaux anilox en céramique gravés par laser. Ces nouveaux rouleaux plus résistants et beaucoup plus adaptés aux longs tirages offrent de meilleures capacités de transfert d'encre comparés aux anciens rouleaux chromés gravés mécaniquement.

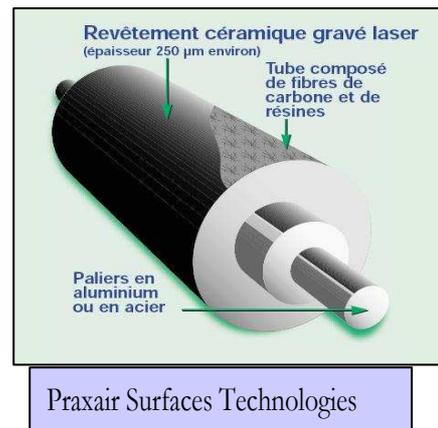


Figure (1-10): schéma d'un anilox

### 4.3.2 - La forme imprimante

Les formes imprimantes flexographiques ou clichés, qui sont fixés sur les cylindres d'impression, sont réalisées à partir de plaques photopolymères. Des clichés caoutchouc gravés laser sont toujours utilisés pour les manchons permettant une impression en continu. L'épaisseur des plaques peut varier de 1,14 mm à près de 3 mm. Leur dureté, choisie selon le support, est très importante pour la qualité d'impression.

La dureté est mesurée à l'aide d'un duromètre Shore ; les plaques photopolymères sont en général disponibles dans une gamme allant de 45 à 70 Shore A [Dykes, Y]. Une faible dureté des plaques d'impression permet d'obtenir une bonne qualité d'impression même sur support rugueux [Bisset, D.E.]. La tendance actuelle favorise l'utilisation de clichés minces et de plus grande dureté afin de pouvoir utiliser des trames plus fines. Pour des impressions sur surfaces rugueuses, un habillage de mousse est généralement disposé sous des clichés fins afin d'augmenter la compressibilité du système d'impression sans élargir les points imprimés.

L'encre est transférée du rouleau anilox à la surface en relief du cliché photopolymère ; elle est ensuite déposée sur le support quand ce dernier passe entre le cylindre porte cliché et le cylindre de contre pression. La flexographie est une méthode directe c'est à dire que le cliché transfère l'encre directement sur le support ; l'image sur la forme imprimante est donc inversée.

La pression entre le rouleau anilox et le cliché puis entre le cliché et le support doit être réglée précisément afin de permettre un report sans écrasement et déformation. D'où le nom de « kiss printing » couramment donné à cette technique d'impression. L'épaisseur approximative du film d'encre déposé en flexographie sur le support est généralement comprise entre 2 et 4 µm. Elle est

fonction de la vitesse de la presse (sauf dans le cas d'une chambre à racle), des caractéristiques de transfert de l'encre et enfin de l'état de surface du support [Todd, R.E.], [Speirs, H.].

Même avec des pressions bien réglées, un « halo » est visible autour des caractères, des lignes ou aplats du motif imprimé. Au cours de l'impression, l'encre est chassée vers les bords des zones imprimantes en relief.

## **5 L'héliogravure**

### ***5.1 Historique***

Les origines de l'héliogravure remontent aux artistes de la renaissance italienne. En 1452 naît la taille douce en Italie, œuvre d'un orfèvre de Florence, Masso Finiguerra. De fines gravures étaient réalisées à la main dans du cuivre ductile. Les surfaces gravées étaient constituées de canaux ou de creux. La technique prenait le nom d'Intaglio qui signifie gravé en italien.

Il faudra tout de même attendre la fin du XVI<sup>ème</sup> siècle pour voir ce procédé se répandre, spécialement pour illustrer des ouvrages.

En 1879, initié par des travaux sur la photographie et la photogravure, l'autrichien d'origine tchèque, Karl Klietsch met au point un procédé photomécanique de préparation de plaque en cuivre pour l'impression en creux. Ce procédé prend le nom d'héliogravure. La densité de l'image dépend de la profondeur des creux contenant l'encre ce qui permet de reproduire avec une grande finesse les tons riches et veloutés.

Cette méthode, très appréciée à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle, fut mise en avant par la revue américaine Camera Work (1907-1930), créée par Stieglitz. L'héliogravure fut également le procédé de prédilection de l'édition photographique à tirage limité de l'entre-deux-guerres (Kertész, Krull, etc.) et des années 1950.

### ***5.2 Principe du procédé***

L'héliogravure est une technique d'impression dite en creux ; la forme imprimante est constituée d'un cylindre métallique (cuivre recouvert de chrome) gravé de petites alvéoles qui forment le motif à reproduire.

Le cylindre gravé barbote dans un encrier, puis une racle permet d'enlever le surplus d'encre en ne laissant que le volume nécessaire au remplissage des alvéoles. Enfin l'encre est transférée du cylindre gravé au support grâce à un cylindre de contre pression.

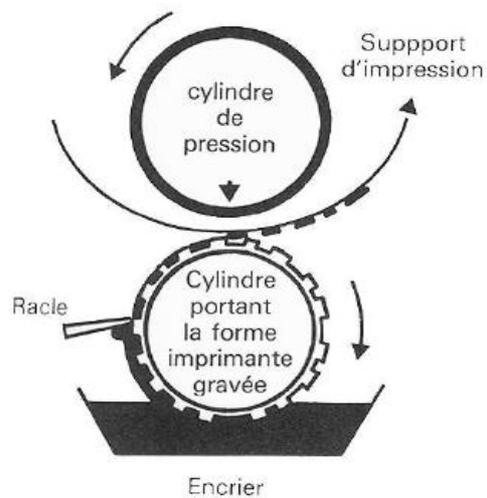


Figure (1-11) : schéma de principe de l'héliogravure

Le cylindre gravé est composé de trois parties métalliques. Une structure en acier généralement tubulaire est recouverte d'une fine couche de nickel permettant son cuivrage. Une couche de cuivre est ensuite déposée par procédé électrochimique : électrolyse par anode soluble où le cylindre sert de cathode. Le cylindre possède alors son diamètre final. Finalement une fine couche de chrome donne au cylindre gravé sa dureté et sa longévité.

La gravure des alvéoles peut s'effectuer soit par gravure électromécanique soit par laser. [Pineaux]

### **5.2.1 - La gravure conventionnelle ou gravure chimique :**

Cette ancienne technique utilise un papier-charbon sensible à l'eau, finement couché par de la gélatine photodurcissable. Une double exposition à travers un film positif puis un film tramé permet la formation de l'image. Le film de gélatine est ensuite transféré au cylindre cuivré par pression en milieu aqueux. Un bain aqueux/solvant permet de détacher la base papier et la gélatine non exposée. La gravure est réalisée au moyen d'une solution acide de chlorure ferrique qui diffuse à travers la couche de gélatine. Cette technique n'est plus utilisée.

### **5.2.2 - La gravure analogique et électromécanique des cylindres :**

Dans cette technique deux cylindres tournent à des vitesses asservies. Une tête de lecture scanne les informations disponibles sur l'un des deux cylindres (texte et images). Les signaux de lecture sont traités informatiquement et permettent à un dispositif mécanique équipé d'un stylet à pointe diamant de graver le second cylindre.

### 5.2.3 - La gravure numérique et électromécanique :

La gravure à partir de film devient de plus en plus obsolète (sauf dans le cas précis de reprise de travaux anciens). Les données sont acheminées au graveur sous forme de fichiers numériques au format TIFF (format devenu standard en héliogravure). Les stations de travail s'occupent donc de toute la partie préparation. La partie gravure proprement dite est encore réalisée à l'aide d'un stylet à pointe diamant.

### 5.2.4 - La gravure numérique :

Deux technologies sont actuellement développées : par faisceau d'électron et par faisceau laser. La gravure numérique possède d'indéniables avantages : rapidité, précision. Cependant les matériaux métalliques sont moins bien adaptés à ce type de gravure : création d'un bourrelet autour de l'alvéoles en formation (faisceau d'électrons) et réflectance des métaux par rapport au faisceau laser. Des recherches de nouveaux matériaux polymères plus adaptés sont en cours.

La figure (1.12) représente une alvéole gravée mécaniquement avec ces différentes dimensions caractéristiques:

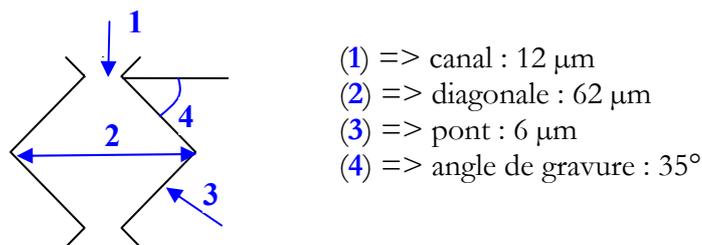


Figure (1-12) : représentation d'une alvéole gravée mécaniquement

La bordure d'un trait imprimé en héliogravure est caractérisée par une dentelure. Ce manque de continuité dans la linéarité est omniprésent excepté dans une configuration : lorsque l'angle de gravure  $\beta$  est le même que l'angle du trait  $\alpha$ .

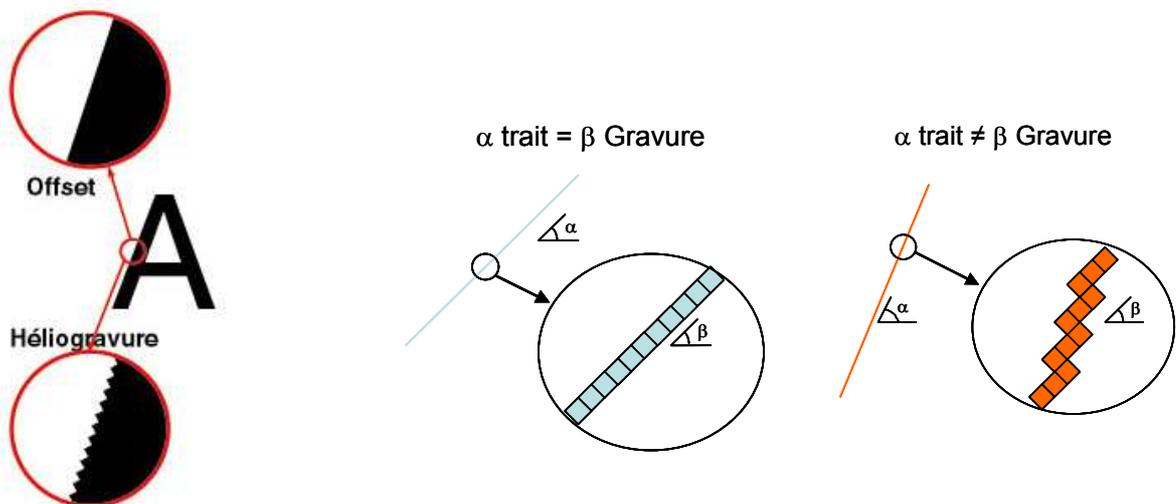


Figure (1-13) : représentation de la dentelure spécifique à l'héliogravure

## 6 Les encres en imprimerie

### 6.1 *La composition*

Les encres d'imprimerie se présentent sous la forme d'une substance homogène en apparence, elles sont cependant composées de matériaux de nature bien différente ; nous pouvons classer ces matériaux en trois catégories ]:

Le véhicule ou vernis est composé d'un mélange de polymère (la résine), souvent de faible masse moléculaire, de diluants et/ou de solvants. Son rôle est multiple : transporter les pigments, les lier au support d'impression et enfin les protéger des agressions extérieures en formant un film continu. Le choix du véhicule de l'encre détermine son mode de séchage.

La matière colorante est le plus souvent constituée de pigments (ou de mélange de pigments) très finement divisés, en suspension colloïdale dans la phase fluide de l'encre. Pour certaines encres les pigments sont remplacés par des colorants solubles.

Les additifs, produits de natures très variées, ont une utilité primordiale dans l'ajustement des propriétés rhéologiques des encres et vernis.

La répartition en masse est d'environ 20% pour les pigments, 70% pour le véhicule et 10% pour les additifs. Si la matière colorante est le dénominateur commun à tout type d'encre, les deux autres composants sont entièrement déterminés par la nature du procédé d'impression utilisé. Ces différents composants doivent assurer à la fois une bonne cohésion de l'encre et une bonne adhésion sur le support. D'autres qualités sont bien évidemment requises, elles concernent la colorimétrie ou la résistance à la lumière, à l'abrasion ou aux produits chimiques.

Nous pouvons déterminer deux grandes catégories d'encres : les encres « grasses » utilisées pour le procédé offset et la typographie, les encres « fluides » concernant la flexographie et l'héliogravure. Les encres pour la sérigraphie et le jet d'encre sont classées à part.

### 6.2 *Le séchage*

La composition des encres d'imprimerie dépend à la fois du procédé d'impression utilisé et éventuellement du mode de séchage adopté. Les différents modes de séchage vont donc influencer la composition de l'encre qui reste tout de même constituée des trois grandes familles de matériaux mais dans des proportions différentes. Il existe cinq grands types de séchage [Blayo,1994 ; Leach et al, 1993]:

#### **6.2.1 - Le séchage physique ou séchage par infiltration (encre Coldset) :**

L'encre déposée sur un support poreux pénètre dans ses interstices. Plus exactement, le véhicule de l'encre s'infiltré entre les fibres du papier par capillarité, laissant en surface les pigments. En réalité, ce film d'encre ne sèche pas vraiment, il perd juste sa fluidité.

### ***6.2.2 - Le séchage chimique est encore appelé séchage par oxydo-polymérisation.***

Le véhicule contenu dans l'encre, au contact de l'oxygène de l'air et à température ambiante, polymérise pour former un film « sec » de rigidité variable.

### ***6.2.3 - Le séchage mixte,***

Encore appelé "séchage quickset", associe infiltration et oxydo-polymérisation. Ce mode de séchage est le plus courant dans l'impression sur les machines à feuilles.

### ***6.2.4 - Le séchage thermique :***

Ce mode de séchage, encore appelé "séchage heatset", combine le séchage par infiltration et le séchage par évaporation. Les solvants volatils contenus dans le véhicule de ces encres « heatset » sont partiellement absorbés par le support, la majeure partie étant évaporée lors du passage dans le four.

### ***6.2.5 - Les séchages par rayonnement :***

Ils concernent des encres dont le film se solidifie par action de rayonnement UV (ultraviolet) ou EB (Electron Beam – faisceaux d'électrons) sur certains composés du véhicule.

Une des spécificités majeures des encres d'imprimerie est leur capacité à rester en phase liquide avant et durant l'impression puis leur capacité à sécher le plus rapidement possible.

## ***6.3 Les encres pour le procédé Jet d'encre***

Les encres disponibles pour les différents procédés d'impression ne conviennent pas à une utilisation en jet d'encre. La taille des particules solides ainsi que le mode de séchage ont tendance à boucher les buses de l'imprimante lorsqu'elle ne fonctionne pas.

La composition d'une encre utilisable par le procédé jet d'encre comprend donc des colorants ou des pigments (de 2 à 10 % du poids de l'encre), un ou plusieurs solvants (de 35 à 80 %) et un mélange d'additifs. Cette composition permet de répondre aux exigences du procédé jet d'encre en ce qui concerne les paramètres physico-chimiques des encres.

Viscosité comprise entre 5 et 10 mPa.s.

Tension superficielle comprise entre 26 et 30 mN/m.

Taille des particules inférieures à 1 µm.

## ***6.4 Les encres pour la Sérigraphie***

La sérigraphie utilise des encres de compositions très variées car il existe la plupart du temps un problème d'incompatibilité entre les composants chimiques des écrans, les supports et les encres. Les encres sérigraphiques ont une viscosité intermédiaire de l'ordre de 1 à 2 Pa.s. Nous pouvons dénombrer trois catégories d'encre en fonction de leur formulation et donc de leur application : les encres conventionnelles, les encres UV et les encres plastisols.

On appelle «PLASTISOL », une dispersion de PVC (polychlorure de vinyle) initialement dans un système plastifiant. Ce nom générique englobe une quasi-infinité de formulations qui ont toutes en commun un point fondamental : sous l'action de la chaleur (180-200°C) elles perdent leur état liquide initial pour se solidifier, sans perte de poids ni changement de volume notables.

## ***6.5 Les encres en Offset***

Le procédé offset est basé sur l'antagonisme qui existe entre l'eau et un corps gras. L'encre offset doit donc être grasse et très visqueuse (entre 2 et 40 Pa.s). La tension superficielle de ce type d'encre se situe entre 35 et 40 mN/m ; ce paramètre est très important pour permettre un bon étalement de l'encre sur la plaque d'impression. L'offset est un procédé très répandu qui permet l'impression de nombreux produits. Pour ce faire il existe une gamme d'encre très large adaptée à des applications et des supports spécifiques.

## ***6.6 Les encres en Héliogravure***

En l'héliogravure, une encre à faible viscosité (40 à 100 mPa.s) et au séchage très rapide est requise. L'évaporation d'un ou plusieurs solvants assez volatils est donc la méthode de séchage la plus rapide et la plus économique actuellement. Cependant, l'utilisation de ces solvants n'est pas sans risque : ils sont généralement très inflammables et parfois toxiques (toluène). Leur utilisation requiert de grandes précautions, et ils font l'objet d'une réglementation très sévère. Des recherches pour développer des encres à l'eau sont en cours, et les résultats commencent à être satisfaisants.

## ***6.7 Les encres en Flexographie***

Les encres flexographiques sont principalement formulées pour être compatibles avec une grande variété de supports. Chaque composant de la formulation accomplit individuellement une fonction spécifique, la proportion et la composition changeront selon le support d'impression.

Les encres flexographiques peuvent être à base de solvants, à base d'eau ou durcissables par irradiation UV. Pour des raisons environnementales les solvants organiques traditionnels ont été graduellement remplacés par l'eau et des produits non-volatiles.

Une propriété très importante des encres flexographiques est leur re-solubilité, c.-à-d. la capacité qu'a l'encre partiellement sèche d'être redissoute par elle-même. C'est essentiel pour avoir de bonne performance de l'encre sur la presse ; dans le cas contraire elle sécherait de manière irréversible dans les cellules de l'anilox et s'accumulerait sur les clichés photopolymères. Comme en héliogravure, les encres utilisées en flexographies possèdent une viscosité relativement faible, de l'ordre de 0,1 à 0,5 Pa.s à température ambiante.

## **6.8 Les encres conductrices**

Il existe trois grands types d'encres conductrices référencés en fonction de la nature du conducteur mais aussi en fonction du véhicule (aqueux ou solvant organique).

Les plus anciennes sont les *encres à pigments* à base de graphite. Leur composition est assez proche des encres classiques, les pigments de couleur sont remplacés par du graphite ; afin de stabiliser les particules tout en gardant un pouvoir conducteur, les additifs employés sont différentes. La société Flint Ink (Etats-Unis) commercialise des encres à bases de pigments de graphite pour des applications pour toutes les techniques d'impression. La société SICPA propose des encres conductrices à base de carbone employées dans la vérification d'authenticité d'un document via leur conductivité.

La conductivité des encres à base de pigments en graphite reste limitée ; les fabricant d'encre ont donc développé des encres à pigments métalliques (à base de métaux précieux : or, argent, platine, cuivre...) ; leur conductivité est largement supérieure, par contre très peu d'encres sont développées à partir d'une solution aqueuse. Les solvants utilisés sont la plupart du temps assez nocifs (toluène, NMéthylPyrolidone ou xylène...). Certains fabricants tel que Xink aux Etats-Unis commencent à commercialiser des encres à pigments métalliques à base d'eau ; le marché devrait s'accroître rapidement.

De nouvelles encres à pigments métalliques sont actuellement commercialisées, le véhicule est totalement évaporé lors de la phase de séchage, ce qui conduit à un film de métal pur ; nous pouvons citer les encres de la gamme Parmod® de la société Parelec (États-Unis) qui travaille dans l'innovation pour l'électronique. L'inconvénient de telles encres réside dans la phase d'évaporation du véhicule qui nécessite une source de chaleur pour atteindre une température de l'ordre de 200°C.

Enfin, le futur défi à relever est celui des encres conductrices à base de polymères semi-conducteurs. Il est important de ne pas faire la confusion entre les encres conductrices qui utilisent comme véhicule une résine polymère n'ayant aucune propriété de conduction (ce sont les encres citées ci-dessus) et les encres polymères ayant des propriétés électroniques

conductrices. Les formulations d'encre conductrices à base de polymères conducteurs se développent très rapidement bien que les conductivités atteintes soient encore largement inférieures à celle des encres métalliques. Les avantages des encres polymères résident dans la faible rigidité du film sec mais aussi dans le moindre coût de leur mise en œuvre.

Trois catégories de polymères sont actuellement utilisées pour réaliser des encres conductrices : le polypyrole, le polythiophène, la polyaniline et leurs dérivés.

Leur conductivité varie de quelques Siemens/cm (pour le polypyrole) à quelques centaines de Siemens /cm (pour la polyaniline). Ces valeurs sont données par les fabricants.

La société Finlandaise Panipol commercialise des encres polyaniline à base de solvants ou d'eau. Une gamme importante est disponible en fonction de la technique de dépôt et du solvant désiré.

Un autre polymère est fortement utilisé, il s'agit d'un dérivé du polythiophène, le polyéthylène dioxythiophène ou PEDOT. Ce polymère dopé est commercialisé sous la forme d'une dispersion aqueuse qui est stabilisée par un contre ion. Il prend le nom commercial d'Aedotron, d'Oligotron ou de Baytron chez TDA et Bayer AG. Ces solutions sont adaptées à l'impression en jet d'encre ou en sérigraphie. Pour ce qui est des applications en héliogravure ou en flexographie, une modification est nécessaire afin d'obtenir des propriétés physico-chimiques et rhéologiques adéquates.

## **Chapitre 2 :**

# **La physico-chimie des interfaces**

## La Physico-chimie des interfaces

Nous avons largement évoqué dans la première partie de cette présentation l'importance que pouvait avoir la physico-chimie des interfaces pour les procédés d'impression utilisés lors de cette étude.

Trois ouvrages à caractère général (Wu, 1982 ; Adamson, 1990 et Israelachvili, 1991) ainsi qu'un quatrième reprenant les différentes approches modernes de la mouillabilité (Schrader et Loeb, 1992), présentent l'ensemble des phénomènes intervenants lors de l'étude de la physico-chimie des interfaces.

Nous développerons dans cette partie les principaux concepts qui permettent de mieux comprendre les interactions qui se créent entre les molécules et/ou atomes dans un matériau (cohésion) et entre deux surfaces de nature différente (adhésion).

### 1 Interactions moléculaires: cohésion des matériaux

La cohésion caractérise les interactions intervenant dans la masse d'un matériau. Nous allons tout d'abord présenter les phénomènes interagissant dans une molécule et assurant sa cohésion. Nous pourrons ensuite élargir le domaine d'étude aux forces s'exerçant aux interfaces et ainsi expliquer la notion d'adhésion.

#### 1.1 La liaison covalente

C'est une liaison chimique intramoléculaire qui consiste à la mise en commun d'électrons de valence (de la couche électronique externe) de deux atomes sous forme de doublet électronique.



Figure (2-1) : représentation de la liaison covalente

Lorsque les atomes impliqués dans la liaison chimique possèdent des électronégativités différentes, le nuage électronique n'est plus disposé de façon symétrique et une fraction de charge opposée se développe sur chaque atome. Une contribution électrostatique attractive contribue alors à la liaison chimique covalente polarisée :

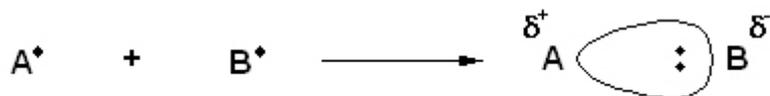


Figure (2-2) : représentation de la liaison covalente polarisée

Elle s'établit sur des distances de l'ordre du dixième de nanomètre et varie en fonction de la nature des atomes liés. La différence de niveau d'énergie entre les deux atomes n'est pas suffisante pour produire "le vol" d'électrons d'un atome vers l'autre.

Les liens covalents sont plus communs entre les non-métaux. Entre deux atomes métal/métal ou atomes métal/non-métal, la liaison ionique est plus fréquente, nous la définirons ultérieurement. La liaison covalente est la base de l'entité moléculaire ; pour leur plus grande majorité, ces liaisons possèdent des énergies allant de 2 à 10 eV.

La liaison covalente tend à être plus forte que les autres types de liaison telle que la liaison ionique. En outre à la différence de la liaison ionique (où des ions sont liés par une attraction non directionnelle), les liens covalents sont fortement directionnels. En conséquence, les molécules liées par covalence présentent des angles de liaison de nature spécifique.

## ***1.2 La liaison métallique***

Son origine est proche de la liaison covalente : elle résulte du partage d'électrons entre atomes. Ces atomes mettent en commun un ou plusieurs électrons appelés "électrons libres", ce sont eux qui permettent la conduction électrique. Par rapport à la liaison covalente, nous pouvons considérer les électrons libres comme des électrons délocalisés à tout le matériau métallique. Les niveaux d'énergie des atomes sont décrits par la théorie des bandes : dans un atome isolé ou une molécule composée de quelques atomes, seuls quelques niveaux d'énergie discrets sont autorisés.

Dans le cas d'un métal, comme il y a un nombre très grand d'atomes, les niveaux se touchent et forment des bandes. On distingue une bande de valence et une bande de conduction, séparées par une bande interdite ou *gap* (nous préciserons ces notions dans le dernier chapitre de l'étude bibliographique qui traite « des propriétés électriques dans les matériaux »).

La liaison métallique est la base de la cohésion très importante à l'intérieur des métaux ainsi que de la forte adhésion entre surfaces métalliques ; les énergies mises en jeu sont élevées ( $\sim 4$  eV).

## ***1.3 Les liaisons dues aux forces coulombiennes***

Nous limiterons ici l'étude aux forces exercées entre une molécule chargée et un autre ion ou un dipôle. Les autres forces électrostatiques faisant intervenir d'autres entités que des ions seront abordées ultérieurement.

### ***1.3.1 - La liaison ionique***

Elle peut être définie par les interactions électrostatiques (coulombiennes) qui s'exercent naturellement entre deux espèces ioniques de signe opposé.

Dans le modèle de la liaison ionique, un atome cède un électron de valence à l'autre, conduisant à une paire localisée sur l'atome le plus électronégatif (B) qui porte alors une charge entière négative. L'atome qui a cédé un électron (A) porte une charge entière positive. On obtient des ions  $A^+$  et  $B^-$  entre lesquels la liaison est essentiellement électrostatique.

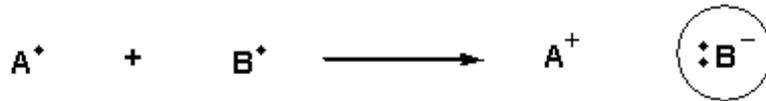


Figure (2-3) : représentation de la liaison ionique

Soit deux ions de charge opposée  $q_1$  (positive) et  $q_2$  (négative) distants de  $d$ . Chaque ion subit une force exercée par l'autre qui correspond à l'interaction entre deux monopôles et prends la forme de l'énergie de Coulomb :

$$V_{i-i} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_r \epsilon_0} \cdot \frac{1}{d}$$

Avec :

$$\epsilon_0 \epsilon_r = \text{constante diélectrique du milieu } (4\pi\epsilon_r \epsilon_0 = 1.113 \cdot 10^{-10} \text{ C}^2/\text{Jm})$$

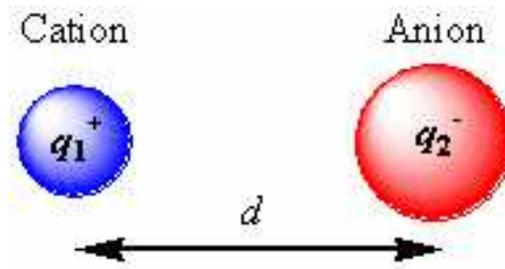


Figure (2-4) : illustration de l'interaction entre deux monopoles

L'énergie de ces liaisons est inversement proportionnelle à la distance séparant les deux protagonistes. Sa particularité est d'être toujours active même à longue distance. Elle est responsable des énergies réticulaires considérables et des points de fusion élevés des solides ioniques. On peut prédire une diminution de l'interaction électrostatique et donc du point de fusion avec l'augmentation de  $d$ , ce qui est expérimentalement observé.

L'énergie d'interaction  $V_{i-i}$  vaut typiquement 40-500 kJ/mol.

### 1.3.2 - Liaison entre ion et dipôle

Lorsque, dans une molécule neutre, le barycentre des charges positives et celui des charges négatives ne coïncident pas, on dit que la molécule est polaire et qu'elle possède un moment de dipôle électrique  $\mu$  dirigé de la charge négative vers la charge positive.

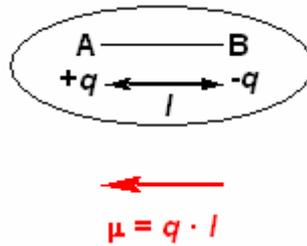


Figure (2-5) : illustration d'une molécule polaire

Une molécule polaire neutre de moment de dipôle électrique  $\mu_1$  interagit avec une molécule chargée (charge  $q_2$ ) pour produire une énergie potentielle d'interaction non nulle qui vaut :

$$V_{i-d} = -\frac{\mu_1 q_2}{4\pi\epsilon_r \epsilon_0} \cdot \frac{1}{d}$$

Cette interaction diminue avec la distance. Son signe et son intensité dépendent fortement de l'orientation du dipôle par rapport à l'ion.

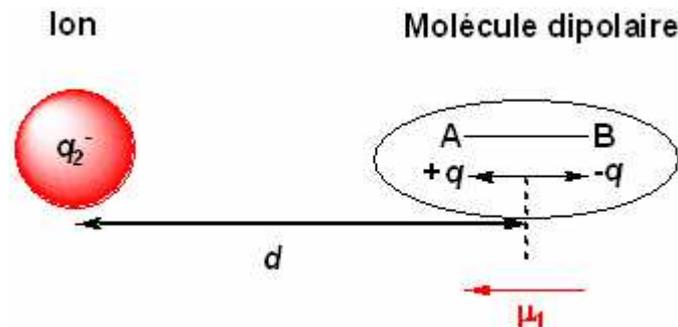


Figure (2-6) : interaction entre un ion et un dipôle

L'énergie d'interaction  $V_{i-d}$  vaut typiquement 15-200 kJ/mol.

### 1.4 Les interactions de Van der Waals

Les forces de Van der Waals correspondent à des interactions entre molécules à courtes distances (0.3-0.8 nm) qui ne modifient pas la nature des molécules, mais qui produisent, en moyenne, une force totale d'attraction intermoléculaire responsable de la cohésion de la matière dans les milieux condensés.

A très courte distance ( $< 0.3$  nm), ces interactions deviennent répulsives et elles empêchent les molécules de se rassembler pour atteindre des densités atteignant celles des noyaux.

Il existe donc une distance optimale  $d_e$  qui correspond au maximum d'attraction entre deux molécules M1 et M2. Ces interactions sont omniprésentes entre tout type d'atomes ou de molécules, leur énergie est cependant beaucoup plus faible que celle des liaisons covalentes.

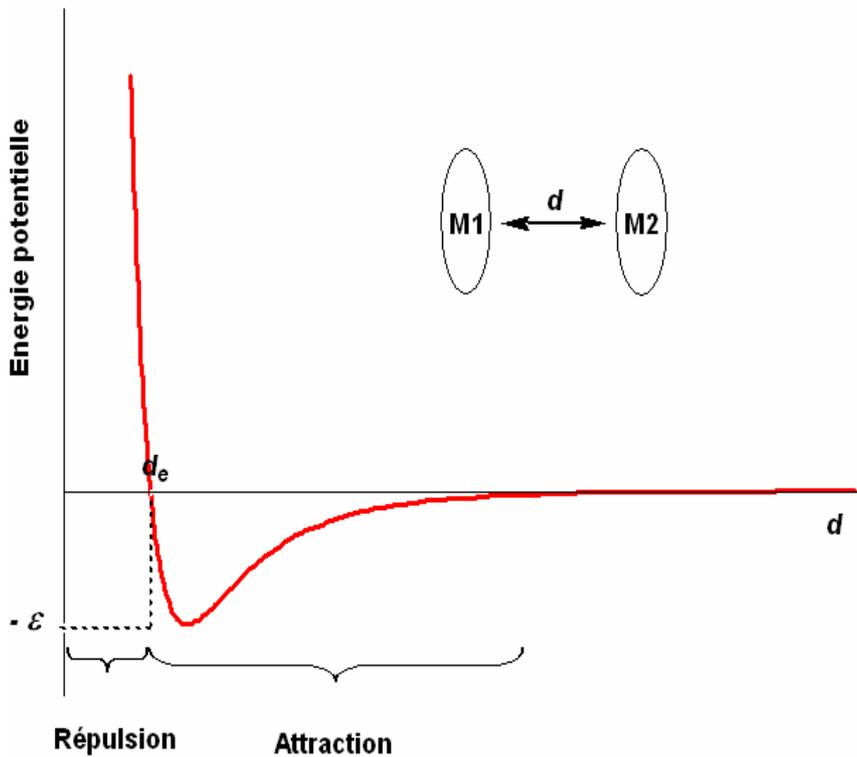


Figure (2-7) : illustration de la distance optimale  $d_e$ .

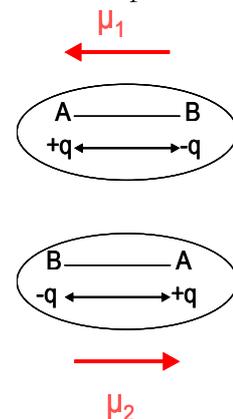
### 1.4.1 - Les interactions dipôle - dipôle dites interactions de Keesom

Ce sont des interactions de polarisation. Elles ne sont présentes qu'entre espèces polaires (qui présentent une dissymétrie due à une forte électronégativité) et plus particulièrement pour des atomes ayant créé des liaisons covalentes à caractère ionique. Dans ce type de molécules, les électrons se délocalisent autour de la molécule et induisent des moments dipolaires permanents qui s'orientent et interagissent. L'énergie d'interaction est dépendante de ces moments dipolaires.

Dans un fluide constitué de molécules polaires, l'énergie d'interaction  $V$  est une fonction complexe de l'orientation relative des molécules et on peut montrer que l'énergie d'interaction de deux dipôles tournant librement est nulle. Cependant, les orientations correspondant aux énergies potentielles les plus basses sont favorisées et l'interaction moyenne entre les molécules polaires d'un fluide réel est non nulle et vaut :

$$V_{d-d} = -\frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{(4\pi\epsilon_r \epsilon_0)^2 3kT} \cdot \frac{1}{d^6}$$

Figure (2-8) : interactions de Keesom



$T$  est la température (en K),  $k$  est la constante de Boltzmann ( $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$  J/K).

Cette expression, connue sous le nom d'interaction de Keesom implique que la rotation des molécules n'est pas complètement libre dans un gaz ou dans un liquide. Ces interactions sont partiellement responsables de la cohésion des liquides constitués de molécules polaires.

L'énergie d'interaction  $V_{d-d}$  vaut typiquement 2-40 kJ/mol.

### 1.4.2 - Les interactions dipôle - dipôle induit dites interactions de Debye

Ce sont des interactions d'induction. Ces interactions se produisent entre des molécules possédant un moment dipolaire permanent et des molécules non polaires. Le champ électrique produit par le dipôle permanent déforme le nuage électronique de la molécule non polaire et provoque chez celle-ci l'apparition d'un dipôle induit. Toute molécule non polaire placée dans un champ électrique  $E$  se polarise avec l'apparition d'un moment dipolaire induit d'intensité  $\mu^* = \alpha E$ . Le facteur de proportionnalité  $\alpha$  est la polarisabilité de la molécule.

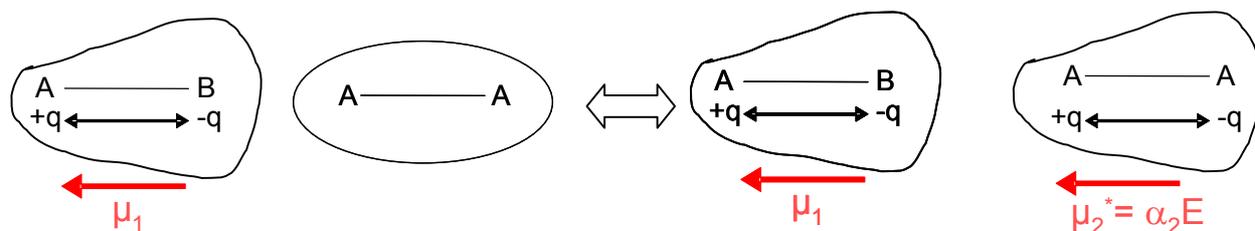


Figure (2-9) : interactions de Debye

Les interactions entre le dipôle et le dipôle induit sont en général de faible importance et sont fonction de l'aptitude des molécules à être polarisées.

Ce dipôle induit interagit avec le dipôle permanent de la première molécule et les deux molécules s'attirent. L'énergie d'interaction moyenne  $V_{d-di}$  a la même forme que celle provenant de l'interaction de deux dipôles permanents et s'exprime en  $1/d^6$ .

$$V_{d-di} = -\frac{\mu_1^2 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_r \epsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{d^6}$$

L'énergie d'interaction  $V_{d-di}$  vaut typiquement 1-10 kJ/mol.

### 1.4.3 - Les interactions dispersives dites de London

Elles sont omniprésentes et interagissent entre toutes les molécules polaires ou non. Elles sont les résultantes des fluctuations électroniques autour du noyau qui créent à tout instant des moments dipolaires. Ces dipôles génèrent un champ électrique capable de polariser une ou plusieurs molécules voisines ; de nouveaux dipôles instantanés sont ainsi créés. Ces interactions ont la particularité d'être à la fois de très courte durée ; elles agissent aussi bien dans la masse des matériaux qu'à leurs interfaces. L'intensité des interactions de London est strictement dépendante de la taille moléculaire : elle est beaucoup plus importante pour les espèces de forte masse moléculaire.

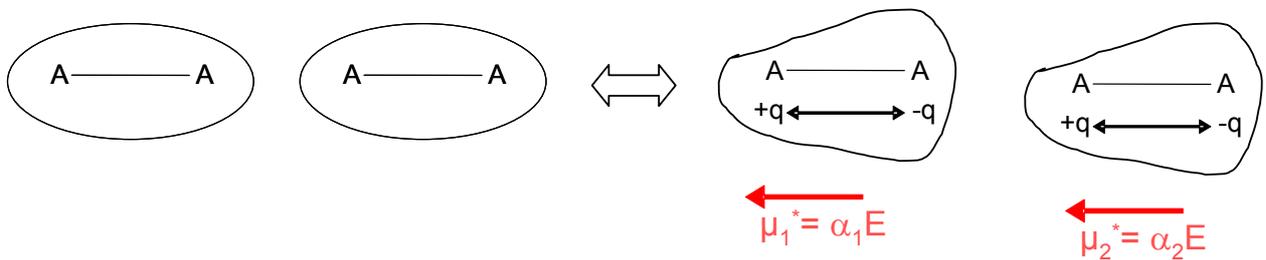


Figure (2-10) : interactions de London

L'énergie d'interaction moyenne  $V$  a une forme similaire à celle associée à l'interaction de deux dipôles permanents et dépend également de  $1/d^6$  :

$$V_{di-di} = -\frac{3}{4} \frac{h\nu \cdot \alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_r \epsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{d^6}$$

Avec  $h$  constante de Plank ( $6,626068 \times 10^{-34}$  m<sup>2</sup> kg / s) et  $\nu$  la fréquence de vibration des charges électroniques.

L'énergie d'interaction  $V_{di-di}$  vaut typiquement 2-50 kJ/mol

## ***1.5 Les interactions Acide/Base (Lewis)***

Au sens de Lewis un acide est accepteur de doublets électroniques et une base est donneuse de tels doublets. Les interactions acide/base selon Lewis regroupent donc toutes celles qui font intervenir de telles espèces. Bien que la formulation originale de Lewis du doublet partagé ait été très utile et employée, la nécessité de traduire ce concept en termes de mécanique quantique fut ressentie très rapidement. C'est ainsi que fut développée l'approche des orbitales frontières :

- un acide est une espèce employant une orbitale vide pour initier une réaction ou interagir (la LUMO, orbitale moléculaire non occupée de plus basse énergie),
- une base est une espèce employant une orbitale doublement occupée pour initier une réaction ou interagir (la HOMO, orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie).

La liaison hydrogène en est un cas particulier.

### ***1.5.1 - La liaison hydrogène (ou liaison polaire)***

Dans une liaison ionique, la charge positive est portée par un ion, la charge négative par un autre. Même dans une liaison covalente, la paire d'électron est attirée davantage par un atome que par l'autre et un des atomes est légèrement positif et l'autre légèrement négatif, la liaison est polarisée. La charge partielle positive d'un atome peut attirer la charge partielle négative d'un autre atome dans une autre molécule. Il va s'établir une liaison, bien plus faible que les précédentes, mais néanmoins réelle.

Cette liaison porte le nom de liaison hydrogène quand la charge partielle positive est portée par un atome d'hydrogène. C'est le cas quand l'hydrogène est lié à une entité présentant une forte différence d'affinité électronique (atome d'oxygène, d'azote ou de chlore pour les cas les plus courants). Par contre les atomes de carbone ayant sensiblement la même affinité que les atomes d'hydrogènes, une molécule constituée uniquement de carbone et d'hydrogène ne pourra pas établir de liaison hydrogène.

En revanche, les molécules d'eau, constituées uniquement d'hydrogène et d'oxygène, établissent de très nombreuses liaisons hydrogène entre elles (l'hydrogène d'une molécule attire l'oxygène d'une voisine). Cela explique que l'eau soit liquide à la température ambiante, alors que le méthane (CH<sub>4</sub>), molécule apolaire la plus simple est gazeux. La liaison polaire, bien que faible, est donc d'une importance fondamentale pour la vie : sans elle l'eau liquide n'existerait pas et la vie qui en dépend non plus.

### ***1.5.2 - La liaison hydrophobe (ou liaison apolaire)***

Cette liaison est en réalité une non liaison, c'est une conséquence de la liaison polaire. Dans un liquide polaire, les molécules vont tenter d'établir le maximum de liaisons entre elles. La stabilité maximale est obtenue quand toutes les charges partielles sont impliquées dans une liaison polaire. Si des molécules apolaires sont rajoutées à la solution, leur présence perturbe la formation de ce réseau de liaisons et elle vont en être rejetées. A la stabilité maximale, les molécules apolaires se regroupent de façon à minimiser le nombre de liaisons perdues par les molécules polaires. Tout se passe donc comme si les molécules apolaires s'attiraient, en fait ce sont les molécules polaires qui les repoussent.

## 2 Tension superficielle et énergie de surface

Toutes les molécules présentes dans un liquide sont en interaction avec leurs voisines et ceci de manière isotrope. Pour des molécules se situant à la surface ou à l'interface entre deux liquides, les forces subies ne sont plus isotropes. Dans le cas d'une interface liquide/air, les molécules de surface subissent une attraction préférentielle vers la masse du liquide ; ce phénomène donne naissance à une contraction de la surface. L'énergie de surface du liquide et le phénomène de ménisque sont intimement liés.

### 2.1 Travail d'adhésion et de cohésion

Soit deux colonnes de liquide de même volume dont les sections ont une aire unitaire. La première est composée d'un seul est même liquide A et la seconde de deux liquides A et B non miscibles.

Pour créer deux nouvelles interfaces d'aires unitaires il faudra dans le premier cas agir sur la cohésion du liquide et dans le second sur l'adhésion entre les deux liquides.

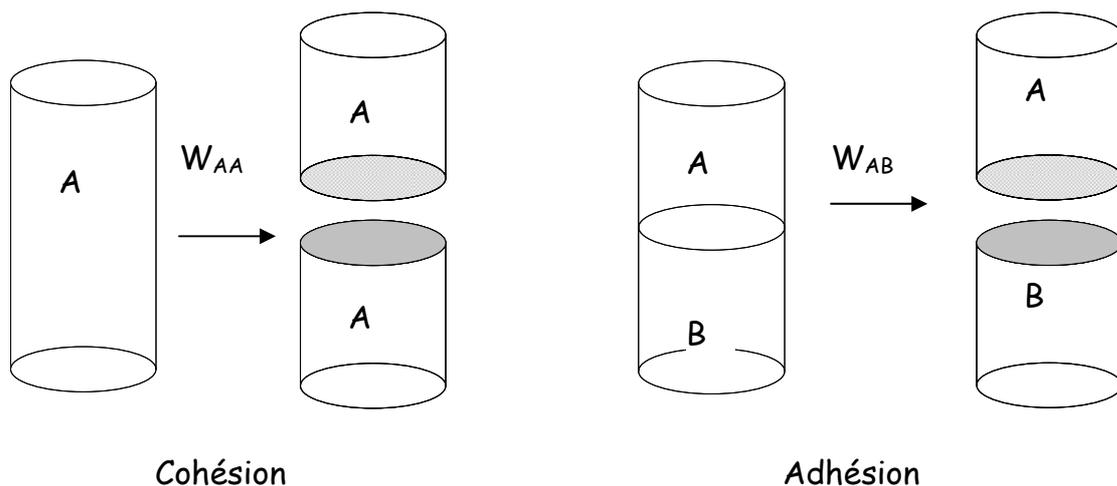


Figure (2-11) : travail d'adhésion et de cohésion

Le travail d'adhésion  $W_{AB}$  entre deux liquides non miscibles est la variation d'énergie libre lors de la séparation d'une unité d'aire de l'interface liquideA/liquideB, du contact à l'infini. D'après l'équation de Dupré, ce travail est la somme des énergies de surface des liquides A et B, diminuée de l'énergie interfaciale  $\gamma_{AB}$  entre les milieux A et B :

$$W_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}$$

Si l'on considère maintenant une séparation dans la masse d'un liquide ( $A=B$ ), la variation d'énergie libre devient le travail de cohésion  $W_{AA}$  du liquide qui est alors égal à deux fois la tension de surface du liquide :

$$W_{AA} = 2\gamma_A$$

Par analogie nous pouvons définir le travail d'adhésion entre solide et un liquide :

$$W_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}$$

Ici  $\gamma_{SV}$  représente l'énergie de surface du solide en présence de sa propre vapeur.

## 2.2 Définition générale de l'énergie de surface

L'énergie de surface  $\gamma$  d'un solide ou d'un liquide est définie par le travail  $\gamma.dA$  nécessaire pour créer de manière réversible et isotherme un élément d'aire  $dA$  du milieu dans le vide. Elle est définie par :

$$\gamma = \frac{dG}{dA} \text{ avec } G : \text{énergie libre du système}$$

Ainsi, l'énergie superficielle d'un solide (ou d'un liquide) reflète la nature des liaisons entre atomes (ou molécules) qui le constituent. Les métaux (liaisons métalliques) ont une énergie de surface élevée (de 1000 à 3000 mJ/m<sup>2</sup>) tandis que le polyéthylène constitué d'un enchevêtrement de longues chaînes hydrocarbonées entre lesquelles n'existent que des interactions de Van der Waals, a une faible énergie de surface (36 mJ/m<sup>2</sup>).

Cette énergie peut s'exprimer comme une somme de différents types d'interactions :

$$\gamma = \gamma^{\text{London}} + \gamma^{\text{Keesom}} + \gamma^{\text{Debye}} + \gamma^{\text{A/B}} + \gamma^{\text{Ionique}} + \gamma^{\text{Covalent}} + \gamma^{\text{Métallique}} + \dots$$

Ces composantes peuvent se regrouper en une composante dispersive  $\gamma^D$  reflétant les interactions de London et une composante non dispersive  $\gamma^{nD}$  qui contient toutes les autres interactions (Tableau 1). On a ainsi :

$$\gamma = \gamma^D + \gamma^{nD}$$

Type d'interaction		Energie de surface (mJ/m <sup>2</sup> )
Dispersive (London)		6-70
Non dispersives	Keesom	<3
	Debye	<3
	Acide/base	0-200

Figure (2-12) : Types d'interaction et énergies de surface correspondantes

Cette approche considère que toutes les interactions définies ci-dessus sont additives. Plusieurs unités équivalentes sont utilisées pour ces grandeurs : mN/m, mJ/m<sup>2</sup>, dyn/cm, erg/cm<sup>2</sup>.

### 2.3 Définition de la tension superficielle d'un liquide

Soit une surface mécaniquement tendue, de telle façon qu'il faille une certaine énergie pour en augmenter l'aire.

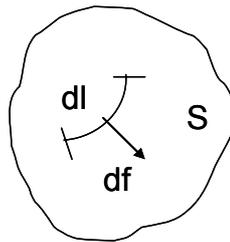


Figure (2-13) : Représentation de la force df tangente à la surface S

Soit df la force tangente à la surface S et s'appliquant sur une longueur dl (Figure). Cette force permet de définir la tension superficielle  $\sigma_L$  du liquide :

$$\sigma_L = \frac{df}{dl}$$

Dans le cas d'une surface uniformément tendue, df est perpendiculaire à dl et  $\sigma_L$  est constante quelque soit le point considéré. Nous pouvons écrire  $W = fdl$  avec f la force pour étirer le film.

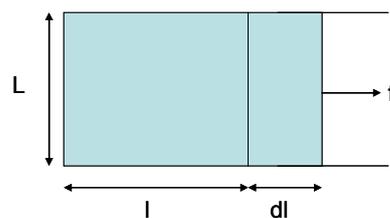


Figure (2-14) : Liquide maintenu dans un cadre filiforme

Nous pouvons en déduire:  $W = \sigma_L dA$

C'est le travail qu'il faut fournir pour augmenter la surface de  $dA$ . Ce travail correspond aussi à l'énergie de surface définie précédemment. On peut aussi écrire à T et P constant

$$\partial W = dF \Rightarrow \sigma = \left( \frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,P} \quad (F \text{ est le travail libre de la surface}).$$

Ainsi dans le cas d'un liquide nous avons :

$$\sigma_L = \gamma_L$$

#### ***2.4 Interprétation microscopique de la tension superficielle d'un liquide :***

Nous avons vu précédemment qu'au sein d'un liquide, l'existence de forces attractives à courte distance entre les molécules est responsable de la cohésion (Interactions de Van der Waals et autres). Ces interactions décroissent rapidement avec la distance et s'annulent pratiquement pour des distances qui excèdent environ une dizaine de nm. La tension superficielle d'un liquide s'explique elle aussi, à partir de l'existence de ces forces attractives.

Considérons un liquide au repos dont la surface est en contact avec l'air. Les molécules au sein du liquide sont en moyenne soumises à des forces d'attraction égales dans toutes les directions, alors que celles situées à la surface du liquide subissent des forces attractives qui ne se compensent pas, car elles se trouvent dans une zone où existe un fort gradient de densité moléculaire normal à la surface. Une force orientée vers l'intérieur du liquide s'applique aux molécules en surface qui vont donc avoir tendance à pénétrer dans le liquide. Cela va alors provoquer une "contraction" de la surface du liquide, et explique bien qu'un tel système évolue vers un état d'équilibre où son énergie est la plus basse et où sa surface la plus faible possible.

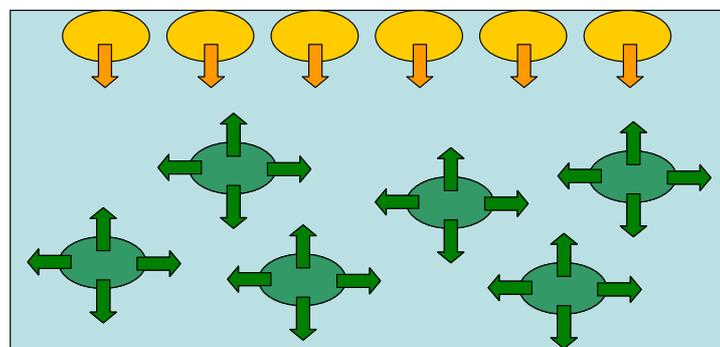


Figure (2-15) : Représentation schématique des molécules en surface (en orange) soumises à une force dirigée vers l'intérieur du liquide et des molécules dans le liquide (en vert)

Considérons maintenant un volume fixe et augmentons sa surface libre. Il faut alors transférer des molécules vers la surface et dépenser un travail supérieur ou égal au travail de la force orientée vers l'intérieur du liquide. Le travail fourni est proportionnel au nombre de molécules à amener à la surface, c'est-à-dire à l'accroissement  $dA$  de la surface. Le travail élémentaire  $dW$  qu'il faut fournir pour augmenter la surface de  $dA$  s'écrit alors :

$$dW = \gamma_L \cdot dA$$

avec  $\gamma_L$  la tension de la surface du liquide.

## 2.5 Molécules tensioactives en solution aqueuses

Les composés tensioactifs ou agents de surface, appelés en anglais surfactants (abréviation de surface active agents) ont, du fait de leur structure, la propriété de s'adsorber aux interfaces et donc de diminuer les tensions interfaciales (Larpernt, 1995).

Les molécules tensioactives comportent deux parties de polarités différentes : une partie apolaire, hydrophobe, lipophile, présentant une affinité pour les huiles (soluble dans l'huile) ; une partie polaire, hydrophile, présentant une affinité pour l'eau (soluble dans l'eau) (Figure 2-16).

La partie lipophile est constituée par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées aliphatiques, linéaires ou ramifiées, aromatiques ou encore alkylaromatiques. Le caractère hydrophobe de la partie hydrocarbonée varie avec le nombre d'atomes de carbone, le nombre d'insaturations et les ramifications. En règle générale, le caractère hydrophobe croît avec le nombre d'atomes de carbone et diminue avec le nombre d'insaturations.

La partie hydrophile ou tête polaire, est constituée par un ou plusieurs groupements polaires, ioniques ou non ioniques.

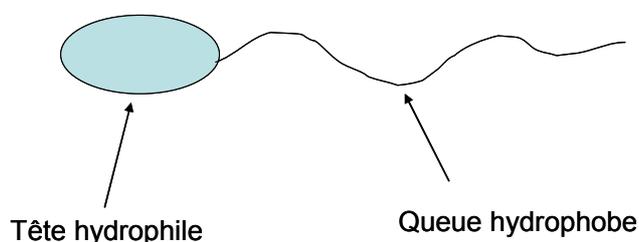


Figure (2-16): représentation schématique de la structure d'un tensioactif

Leur solubilité dans l'eau est plus ou moins importante, selon la valeur du rapport hydrophilie sur hydrophobie de leur structure (ou H.L.B).

Ces molécules auront tendance à se positionner préférentiellement aux interfaces, dans le cas présent eau/air ; ce qui est une situation énergétiquement beaucoup plus favorable. Ces molécules possèdent donc une certaine activité surfacique. La tension superficielle de l'eau est contrariée par une pression superficielle  $\pi$  due à l'adsorption de ces molécules à l'interface. La tension superficielle de la solution aqueuse  $\gamma$  est donc plus faible que celle de l'eau  $\gamma_o$ .

$$\gamma = \gamma_o - \pi$$

### **2.5.1 - Les différentes classes de tensioactifs**

Les agents tensioactifs sont classés en fonction de la nature de la partie hydrophile puisque celle-ci gouverne leurs propriétés. On distingue les tensioactifs ioniques (anioniques, cationiques, zwitterioniques ou amphotères) et les non ioniques.

- Les *tensioactifs anioniques* comportent un groupement ionique chargé négativement en solution aqueuse : carboxylate, sulfate, sulfonate ou phosphate. Ce sont les agents tensioactifs les plus utilisés industriellement.
- Les *tensioactifs cationiques* comportent un groupement ionique chargé positivement en solution aqueuse ; ce sont généralement des sels d'ammonium quaternaire. Ils sont largement utilisés en tant qu'agents de conditionnement dans les produits de soins pour cheveux et dans ceux pour les textiles.  
Les tensioactifs cationiques forment des complexes insolubles dans l'eau avec les anioniques.
- Les *tensioactifs zwitterioniques* comportent deux groupements ioniques, l'un cationique et l'autre anionique, qui se neutralisent au pH isoélectrique. Ils sont par conséquent parfois classés comme non ioniques. Les plus répandus sont les bétaines et les sulfobétaines.
- Les *tensioactifs non ioniques* : l'hydrophilie est apportée par des groupements fonctionnels non chargés (alcool, éther, ester, amide) contenant des hétéroatomes tels que l'azote ou l'oxygène. En raison de la faible contribution hydrophile de ces fonctions, les composés tensioactifs non ioniques sont le plus souvent polyfonctionnels.

### 2.5.2 - L'autoagrégation ou micellisation

Un composé tensioactif en solution aqueuse diluée s'adsorbe préférentiellement à l'interface eau/air et à partir d'une certaine concentration, l'interface est saturée. Pour des concentrations supérieures, les molécules de tensioactif en excès s'auto-associent en solution sous forme d'agrégats appelés micelles : les chaînes hydrophobes constituent le coeur de la micelle et les têtes polaires sont au contact de l'eau. Le type d'agrégats formés (micelles sphériques, cylindriques, bicouches,...) est fonction de la nature du tensioactif et de sa concentration, mais également du rapport des tailles de la partie hydrophobe et de la partie hydrophile.

La concentration à partir de laquelle un composé tensioactif s'auto-associe sous forme de micelles en solution aqueuse est appelée la concentration micellaire critique (CMC). La valeur de cette CMC est caractéristique du tensioactif : elle dépend de la nature chimique du tensioactif (longueur de la chaîne lipophile, nature de la tête polaire) mais également de facteurs externes tels que la concentration en électrolytes ou la température.

## 2.6 Etude des interactions solide/liquide : la mouillabilité

Le mouillage d'une surface solide par un liquide dans l'air, peut être défini comme le remplacement d'une interface solide/air par une interface solide/liquide.

### 2.6.1 - Définition

Lorsque l'on dépose une goutte de liquide sur une surface solide parfaitement lisse et horizontale, cette goutte prend une forme particulière (calotte sphérique le plus souvent) définie par un angle de contact  $\theta$  à l'équilibre qui caractérise les interactions entre le liquide et le solide.

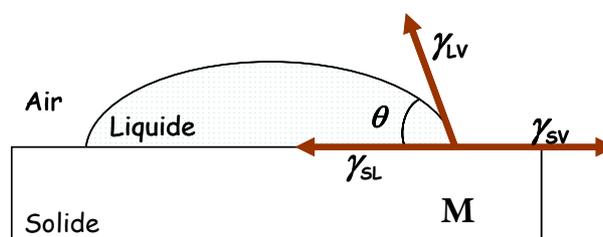


Figure (2-17) : représentation de l'angle de contact à l'équilibre

L'équilibre thermodynamique du point M sur la ligne triple solide-liquide-vapeur s'exprime par la relation de Young reliant les énergies de surface :

$$\gamma_{SV} - \gamma_{LV} \cos \theta - \gamma_{SL} = 0$$

où :

$\gamma_{LV}$  est la tension superficielle du liquide avec sa vapeur

$\gamma_{SL}$  est l'énergie interfaciale solide-liquide

$\gamma_{SV}$  est l'énergie de surface du solide en équilibre avec la vapeur du liquide

Rigoureusement, l'équation de Young ne peut s'appliquer que dans le cas d'études de surfaces parfaites ; les conditions requises sont énumérées ci-dessous.

La surface doit être :

parfaitement lisse, sans porosité ni rugosité,

totalelement homogène (aucune hétérogénéité de surface),

indéformable,

aucune diffusion du liquide dans le solide ne doit avoir lieu,

aucune réorientation moléculaire superficielle ne doit être possible.

Ces conditions ne sont jamais toutes vérifiées dans le cas d'étude de surfaces réelles, ce qui complique considérablement leur caractérisation physico-chimique.

Il semble important de préciser aussi que seules deux grandeurs sont accessibles expérimentalement, il s'agit de  $\cos \theta$  et de  $\gamma_{SV}$ . Aucune autre mesure ne permet d'obtenir directement les autres valeurs de Gama. L'énergie de surface d'un solide ne peut donc être mesurée directement, l'utilisation de méthodes de calcul permettent d'avoir accès à  $\gamma_{SV}$ . Nous développerons ces différentes approches.

### ***2.6.2 - La pression d'étalement***

Si l'on considère une goutte de liquide en équilibre sur un solide, l'énergie de surface  $\gamma_{SV}$  a été définie pour une surface en présence de la vapeur du liquide. Lorsque l'équilibre est atteint, une certaine partie de la vapeur a été adsorbée par la surface ; ce degré d'adsorption est fonction de la température, de la pression du gaz et des natures du solide et de la vapeur.

L'écart entre l'énergie de surface du solide dans le vide  $\gamma_s$  et cette valeur  $\gamma_{SV}$  est couramment noté  $\pi_e$ .

$$\pi_e = \gamma_s - \gamma_{SV}$$

$\pi_e$  est la pression d'étalement du film de vapeur en équilibre avec la goutte de liquide. La valeur de cette pression est dépendante de la pression de vapeur saturante du liquide et de l'énergie de surface du solide dans le vide. Lorsque la valeur de l'angle de contact que forme le liquide sur le solide n'est pas trop faible, il est classique de considérer que la pression d'étalement est négligeable et donc que  $\gamma_{SV} = \gamma_s$ . Ceci est acceptable pour les surfaces de basses énergie comme les polymères. (Wu, 1982).

### 2.6.3 - La relation de Young-Dupré

L'équation de Young dans laquelle on considère que  $\gamma_{SV} = \gamma_S$ , combinée à la relation de Dupré, appliquée à un système solide-liquide, nous fournit l'équation de Young-Dupré :

$$W_{SL} = \gamma_L (1 + \cos \theta)$$

C'est une relation importante pour déterminer  $\gamma_S$ .

### 2.6.4 - Cas des surfaces réelles

Les équations décrites précédemment sont valables dans le cas idéal où l'angle de mouillage est à l'équilibre. Cependant, dans le cas réel, lorsque l'on place une goutte de liquide sur une surface, l'angle de raccordement peut prendre toutes les valeurs comprises entre deux valeurs limites  $\theta_A$  et  $\theta_R$ . (Mozzo, 1969)

La valeur maximale  $\theta_A$ , appelée angle de contact à l'avancée, est obtenue lorsque le front de la goutte avance sur une surface vierge (non préalablement mouillée).

La valeur minimale  $\theta_R$ , appelée angle de contact au retrait, est obtenue lors du retrait du front de la goutte sur une surface déjà mouillée.

Il est possible, grâce à une seringue plongée dans une goutte de liquide, d'augmenter le volume de la goutte (Figure 2-18). Ainsi, le volume croît sans que l'aire interfaciale solide-liquide ne varie. L'angle de raccordement augmente jusqu'à sa valeur limite  $\theta_A$  où l'aire interfaciale augmente brutalement. De même, il est possible de faire diminuer le volume de la goutte. Le volume décroît alors jusqu'à sa valeur limite  $\theta_R$  correspondant à la diminution brutale de l'aire interfaciale.

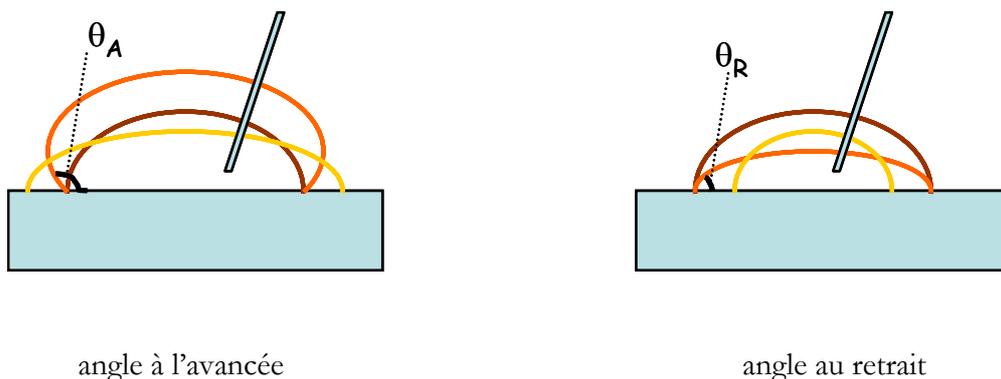


Figure (2-18) : représentation de l'angle à l'avancée et au retrait

La différence entre  $\theta_A$  et  $\theta_R$  définit l'hystérésis de mouillage, cette dernière est fonction de la rugosité, de l'hétérogénéité chimique de surface (Johnson, 1969) et d'une réorganisation possible du liquide et/ou de la surface solide au voisinage de l'interface.

On peut noter qu'il existe deux types de composantes de l'hystérésis (Andrade, 1985): une composante cinétique et une composante thermodynamique indépendante du temps.

### ***2.6.5 - Calcul de l'énergie de surface d'un solide***

Différentes approches permettent de déterminer les  $\gamma_s$  par mesure des angles de contact.

#### **2.6.5.1 - Zisman**

L'approche de Zisman est purement empirique (Zisman 1964). Zisman définit la notion de tension superficielle critique d'un solide  $\gamma_c$ . Tout liquide ayant une tension superficielle inférieure à cette valeur critique mouillera complètement le solide sur lequel il est déposé.

Concrètement, l'accès à cette valeur se fait en mesurant les angles de contact que forme une série de liquides homologues sur le solide à étudier. En portant le cosinus de l'angle de contact mesuré (avec chacun des liquides) en fonction de la tension superficielle des liquides, l'intersection de la droite obtenue avec la droite  $\cos(\theta) = 1$ , permet d'accéder à la valeur de  $\gamma_c$  donnée par l'abscisse du point d'intersection.

Cette valeur de  $\gamma_c$  peut-être considérée comme une bonne approximation de l'énergie de surface du solide dans le cas d'interactions uniquement dispersives entre la série de liquides et le solide. Si les interactions polaires entrent en jeu, les points obtenus ne forment pas forcément une droite et la valeur de  $\gamma_c$  dépend de la série de liquide utilisée. La tension superficielle critique n'est alors plus une valeur intrinsèque au solide.

#### **2.6.5.2 - Fowkes**

Fowkes fonde son raisonnement sur une approche qui fait appel à l'additivité des forces intermoléculaires mises en jeu à l'interface solide/liquide ; il décompose le travail d'adhésion en deux termes respectivement dispersif et non dispersif.

$$W_a = W_a^d + W_a^{nd}$$

Fowkes a établi que la composante dispersive du travail d'adhésion peut-être exprimée de la façon univoque par la moyenne géométrique des composantes dispersives des énergies de surface du solide et du liquide (Fowkes, 1964):

$$W_a^d = 2\sqrt{\gamma_L^d \cdot \gamma_S^d}$$

Dans le cas où les interactions entre le solide et le liquide sont uniquement de nature dispersive, c'est-à-dire quand l'un des deux, au moins, possède une structure entièrement dispersive, l'équation de Young-Dupré (3) permet d'écrire :

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_L^d \cdot \gamma_S^d}$$

Si le solide est de nature totalement dispersive, cette expression permet d'accéder à son énergie de surface par la seule mesure de l'angle de contact d'un liquide de tension superficielle connue.

Dans le cas où des interactions non dispersives interviennent entre le solide et le liquide, Fowkes définit un paramètre d'interaction  $I_{SL}$  donné par l'expression (6). Il est, en fait, équivalent à la composante non-dispersive du travail d'adhésion :

$$I_{SL} = W_a^d - 2\sqrt{\gamma_L^d \cdot \gamma_S^d}$$

Pour Fowkes (Fowkes 1990), seul le couple  $(\gamma_S^d, I_{SL})$  peut caractériser une interface solide/liquide. En aucune manière la mesure d'un angle de contact permet d'accéder à l'énergie de surface totale du solide puisque le paramètre  $I_{SL}$  est spécifique à l'interface considérée et ne représente pas une grandeur intrinsèque au solide. C'est sur ce point que les approches divergent.

### 2.6.5.3 - Owens-Wendt

Owens et Wendt ont généralisé aux interactions non-dispersives ou polaires l'approche de Fowkes relatives aux seules interactions dispersives (Owens, 1969). Ils décomposent la tension superficielle d'un liquide en une composante polaire et une composante dispersive :

$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p$$

La composante non-dispersive du travail d'adhésion est exprimée par la moyenne géométrique des composantes polaires des énergies de surface des substances en contact :

$$W_{SL} = 2\sqrt{\gamma_L^d \cdot \gamma_S^d} + 2\sqrt{\gamma_L^p \gamma_S^p}$$

En combinant avec l'équation de Young-Dupré, on obtient :

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_L^d \cdot \gamma_S^d} + 2\sqrt{\gamma_L^p \gamma_S^p}$$

En utilisant cette équation avec les angles formés par deux liquides dont les composantes polaires et dispersives sont connues, on peut obtenir les composantes dispersives et polaires du solide en résolvant le système de deux équations à deux inconnues. Plus le nombre de liquides utilisés est important, plus la valeur obtenue est précise (cinq liquides suffisent). Cette approche bien que critiquée est très couramment employée dans la littérature, c'est elle que nous utiliserons pour caractériser les énergies de surface de nos supports.

#### 2.6.5.4 - Wu

La démarche présentée par Wu en 1982 est quasi identique à celle proposée par Owens-Wendt exception faite de l'expression des interactions non dispersives. Cette fois-ci la moyenne n'est plus géométrique mais harmonique ; l'expression du travail d'adhésion combiné avec l'équation d'Young-Dupré devient alors :

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = \frac{4\gamma_L^d \cdot \gamma_S^d}{4\gamma_L^d + \gamma_S^d} + \frac{4\gamma_L^p \cdot \gamma_S^p}{4\gamma_L^p + \gamma_S^p}$$

Pour certaines applications, ces deux approches conduisent aux mêmes corrélations.

#### 2.6.5.5 - Les approches acide-base

Comme nous l'avons précisé auparavant, le terme acide-base est pris au sens de la définition de Lewis ; ces interactions peuvent être définies par la distribution des électrons de valence des molécules en contact.

- *Fowkes*

Fowkes étend le concept initialement envisagé dans la masse du matériau aux interactions qui se déroulent aux interfaces ; il utilise ainsi des molécules sondes et se base sur leur enthalpie d'adsorption à la surface du matériau.

Le travail d'adhésion est décomposé en deux termes : le premier est caractérisé par les interactions dispersives de London, le second est composé par toutes les autres interactions. Il définit le travail d'adhésion acide-base par :

$$W_a^{AB} = n_{AB} \cdot f \cdot \Delta H^{AB}$$

où  $\Delta H^{AB}$  est l'enthalpie de formation de la liaison acide-base,  $n_{AB}$  le nombre de regroupements acido-basiques disponibles à la surface et  $f$  un facteur de conversion d'enthalpie en énergie libre.

- *Van Oss*

L'approche de Van Oss est l'une des dernières collaborations à l'étude des interactions acide-base aux interfaces liquide-solide. (Van Oss, 1993).

Trois catégories de matériaux sont tout d'abord définis :

Les matériaux apolaires ou uniquement dispersifs.

Les matériaux monopolaires : ils possèdent des fonctions soit basiques soit acides en surface.

Les matériaux bipolaires : ils possèdent un caractère acide et un caractère basique.

Un matériau est alors caractérisé par trois paramètres :  $\gamma_{LW}$ ,  $\gamma^+$ ,  $\gamma^-$

$\gamma_{LW}$  est la composante apolaire

$\gamma^+$  est la composante acide

$\gamma^-$  est la composante basique

Van Oss écrit l'énergie de surface totale d'un matériau comme suit :

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} = \gamma^{LW} + 2\sqrt{\gamma^+ \gamma^-}$$

Il en déduit le travail d'adhésion d'un système composé d'un liquide bipolaire en contact avec un solide bipolaire par :

$$W_a = \gamma_L \cdot (1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_L^{LW} \cdot \gamma_S^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_L^- \gamma_S^+} + 2\sqrt{\gamma_L^+ \gamma_S^-}$$

L'obtention des trois paramètres spécifiques du solide se fera par la résolution d'un système de trois équations à trois inconnues. Il faudra pour cela utiliser trois liquides de référence dont les composantes sont données dans la littérature (Van Oss, 1993).

La détermination de l'énergie de surface d'un solide reste un vaste sujet de discussion entre les différents auteurs ; les résultats engendrés par les différentes approches théoriques peuvent grandement diverger.

### 3 Rappels de rhéologie

La rhéologie est l'étude des contraintes appliquées à un matériau et les déformations qu'elles engendrent.

La viscosité et le comportement rhéologique des encres sont des propriétés importantes influençant grandement la distribution, le transfert et l'évolution de l'encre sur la presse. Ces propriétés doivent être contrôlées afin de produire des impressions semblables et de bonne qualité. Le débit de l'encre, le transfert sur la presse et éventuellement l'impression de l'encre des plaques photopolymères vers le substrat sont tous influencés par la viscosité de l'encre. L'obtention d'une viscosité adéquate sera dépendante de différents paramètres tels que la vitesse de la presse, le substrat, la température, le ou les solvant(s) et l'épaisseur d'impression requise. (Leach, 1993 ; Todd, 1994)

#### 3.1 Cisaillement uniforme

La rhéologie est la science qui détermine comment un système répond à une perturbation mécanique en termes de déformations élastiques et d'écoulement visqueux (Evans, 1999). La manière la plus simple de définir les paramètres rhéologiques est un modèle avec deux plaques parallèles (Barnes 1989). Figure (2-19). L'échantillon test est cisailé entre deux plaques distantes de  $h$ . La plaque inférieure est fixe. Une force de cisaillement  $F$  entraîne la plaque supérieure ( $A$  : la surface cisailée) avec une vitesse  $U$ . La force par unité de surface  $F/A$  nécessaire pour produire le mouvement est définie comme la contrainte de cisaillement  $\sigma$  [Pa]. Un écoulement laminaire est nécessaire pour calculer les paramètres rhéologiques de cisaillement. Le rapport de la vitesse  $U$  à la hauteur  $h$  donne le gradient de vitesse  $\dot{\gamma}$  [ $s^{-1}$ ].

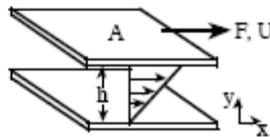


Figure (2-19) : cisaillement uniforme entre deux plaques

Les tests de cisaillement sont usuellement réalisés à l'aide d'un viscosimètre rotationnel. Nous présenterons ce type de viscosimètre ultérieurement.

### 3.2 Définition du matériau viscoélastique

Tous les comportements rhéologiques en cisaillement prennent place entre deux extrêmes : l'écoulement visqueux et la déformation élastique. Les systèmes montrant à la fois des comportements visqueux et élastiques sont appelés viscoélastiques.

Pour un solide parfaitement élastique la loi de Hooke (Evans 1999) peut être appliquée, la contrainte de cisaillement est proportionnelle au déplacement  $dx$  divisé par l'épaisseur  $dy$  (figure 2-19) ; le rapport donne la déformation  $\gamma$ . Quand ce solide subit un cisaillement, la déformation est constante dans l'échantillon et la contrainte de cisaillement peut s'écrire

$$\tau = E \gamma, \quad \text{où } E \text{ [Pa] est le module de Young du solide.}$$

Le comportement purement visqueux du fluide Newtonien est caractérisé cette fois-ci par la relation linéaire entre la contrainte  $\tau$  et le gradient de vitesse  $\dot{\gamma}$ . Pour cette famille de comportement, la viscosité est indépendante du gradient de vitesse.

La déformation d'un solide élastique « parfait » est totalement réversible lorsque la contrainte cesse. Celle d'un fluide newtonien parfait est totalement réversible.

Des systèmes tels que des solutions de polymères ou des dispersions colloïdales possèdent toujours des comportements non-newtoniens ; en particulier les encres d'imprimerie (Aspler, 1993) ont un comportement qui se situe entre les deux extrêmes et sont donc décrites par des propriétés dites viscoélastiques.

Il existe une relation non linéaire entre la contrainte de cisaillement et le gradient de vitesse. Pour ces systèmes, une viscosité apparente est définie comme :

$$\tau = \eta_{app} \dot{\gamma}$$

la valeur de  $\eta_{app}$  est dépendante de la contrainte de cisaillement (ou du gradient de vitesse).

### 3.3 L'écoulement

Selon la structure des fluides, les propriétés en écoulement sont diverses.

En relation avec leur comportement d'écoulement, les systèmes non-newtoniens peuvent être classés comme ci-dessous:

Lorsque le gradient de vitesse varie proportionnellement à la contrainte de cisaillement appliquée, le liquide a un comportement newtonien. Nous pouvons écrire :

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

où  $\eta$  est la viscosité dynamique [Pa.s].

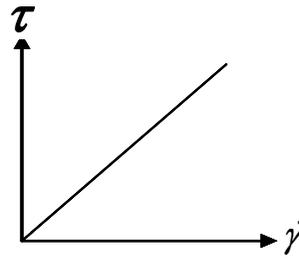


Figure (2-20) : courbe d'écoulement pour un liquide newtonien

La figure (2-20) présente une courbe d'écoulement (contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse) pour un liquide newtonien. Dans ce cas précis, seul la viscosité détermine le comportement rhéologique.

Pseudoplastique ou rhéofluidifiant :  $\eta_{app}$  décroît lorsque le gradient de vitesse augmente, par exemple des solutions de polymères, des vernis, des colles ou des shampoings. Le comportement rhéofluidifiant peut être décrit mathématiquement par une loi puissance :

$$\tau = K \dot{\gamma}^{n-1}$$

où  $n$  : indice de gradient de vitesse ( $n < 2$ )

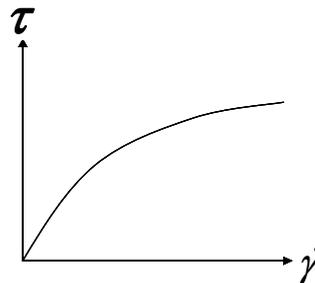


Figure (2-21) : courbe d'écoulement pour un liquide rhéofluidifiant

Dilatant ou rhéoépaississant :  $\eta_{app}$  croît lorsque le gradient de vitesse augmente, par Le comportement rhéoépaississant peut être également décrit par une loi puissance (il s'agit du modèle de Ostwand-DeWaele) :

$$\tau = K \dot{\gamma}^{n-1}$$

où  $n$  : indice de gradient de vitesse ( $n > 2$ )

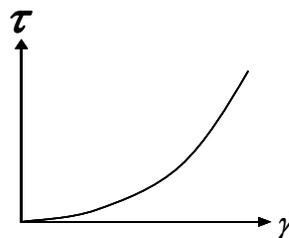


figure (2-22) : courbe d'écoulement pour un liquide rhéoépaississant

Plastique et viscoplastique : La substance commence à s'écouler à partir d'une certaine contrainte de cisaillement (contrainte seuil  $\tau_y$ ). Si la représentation graphique de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse est une droite (1), l'écoulement est plastique ; si c'est une courbe l'écoulement est viscoplastique (2). Nous pouvons citer comme exemple le ketchup, quelques peintures et les encres d'imprimerie.

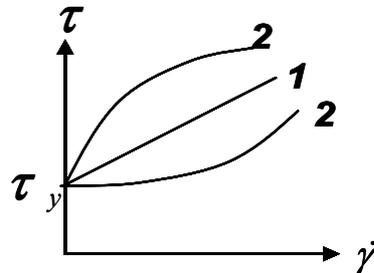


Figure (2-23) : courbe d'écoulement plastique et viscoplastique

Thixotropique : la mesure de la viscosité de certains matériaux peut être compliquée par le fait que leur écoulement dépendant du temps sous l'action d'une déformation constante. Ces matériaux sont thixotropes ou plus rarement anti-thixotropes. Le cisaillement casse la structure ; à l'arrêt de la force de cisaillement, la viscosité recommencera à croître. La structure originale est complètement retrouvée au bout d'un temps suffisamment long. L'histoire de l'écoulement du système doit être pris en compte. Nous pouvons citer en exemples les dispersions, les pâtes, les crèmes et gels.

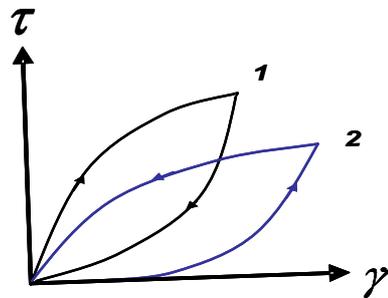


Figure (2-24) : courbe d'écoulement pour des liquides thixotropes et anti-thixotropes

## **Chapitre 3 :**

# **propriétés électriques des matériaux**

## Propriétés électriques des matériaux

Les propriétés électriques sont déterminées par la réponse que fournit un matériau lorsqu'il est soumis à un champ électrique. L'application d'un tel champ conduit à deux types de réactions distinctes. Il peut provoquer un flux de charges électriques dans le matériau, qui s'arrête dès que l'on supprime le champ, mais qui reste toutefois irréversible. Dans ce cas le matériau est dit conducteur.

Tout au contraire, l'application de ce champ électrique peut provoquer une séparation entre les charges positives et les charges négatives, qui conduisent à la formation d'une structure dipolaire, mais qui disparaît à la suppression du champ. Le matériau est appelé diélectrique.

### 1 Quelques définitions

La *résistance électrique* mesure l'opposition au passage d'un courant électrique, et peut permettre de caractériser un matériau. La loi d'Ohm stipule que la résistance électrique est donnée par le quotient du potentiel  $V$  appliqué aux bornes d'un matériau par le courant  $I$  qui circule, soit :

$$R = \frac{U}{I}$$

Cependant, en prospection électrique la notion de résistance n'a pas vraiment de signification puisque si on prend deux échantillons de longueur différente du même matériau, ils n'auront pas la même résistance, tandis que deux échantillons de matériaux différents peuvent présenter la même valeur. Puisque la résistance dépend de la géométrie du corps, on doit se baser sur une propriété qui, tout en caractérisant la facilité de laisser passer le courant, est indépendante de la géométrie de l'échantillon choisi. Cette propriété s'appelle la *résistivité* électrique  $\rho$ . Elle est reliée à la résistance par :

$$R = \rho \frac{L}{A}$$

pour un prisme rectangulaire de longueur  $L$  et de section  $A$ .

L'inverse de la résistivité est appelé la *conductivité* électrique  $\sigma = \frac{1}{\rho}$

La conductivité électrique est un phénomène qui relate le transport de charges électriques à l'intérieur d'un matériau. Ce flux de charge génère un courant électrique.

De toutes les propriétés physiques, la conductivité électrique est probablement celle qui varie le plus avec la nature d'un matériau, dans une gamme qui s'étend, à la température ambiante, d'environ  $10^8$  à  $10^{-17} [\Omega.m]^{-1}$ . Il est donc d'usage de répertorier les matériaux suivant trois catégories : les conducteurs, les semi-conducteurs et les isolants.

Les conducteurs sont essentiellement les métaux pour lesquels la conductivité est de l'ordre de  $10^7$   $[\Omega.m]^{-1}$ . A l'autre extrémité de cette gamme se trouvent les isolants dont la conductivité est inférieure à  $10^{-8}$   $[\Omega.m]^{-1}$ . Entre ces deux extrêmes se trouvent des matériaux intermédiaires tels que le germanium et le silicium, cette famille regroupe les semi-conducteurs. A l'état pur, ces matériaux ont la propriété d'avoir une conductivité faible qui peut facilement être augmentée avec une très petite quantité d'éléments spécifiques ou dopants.

Dans tout matériau la conductivité électrique résulte du transport de charges électriques. Les charges positives sont accélérées dans le sens du champ électrique appliqué, et les charges négatives sont accélérées dans le sens inverse. Lorsque ces charges sont des électrons, nous parlerons de conduction électronique ; ce qui représente le cas le plus courant des matériaux conducteurs. Néanmoins, dans les matériaux ioniques le mouvement d'anions ou de cations génère aussi un courant électrique ; il s'agit ici d'une conduction ionique.

La conduction ionique peut être considérée seulement comme une contribution à la conduction du courant, car le mécanisme principal dans tout matériau reste la conduction électronique. Toutefois, seuls les électrons ayant une énergie supérieure à l'énergie de Fermi seront accélérés par le champ électrique et participeront au transport du courant. Nous comprenons alors que la seule présence d'électrons n'est pas nécessairement synonyme de bonne conduction électrique.

## 2 Structure électronique des matériaux en chimie organique

La théorie des bandes d'énergie est une théorie de la physique des solides qui examine le comportement des électrons dans les solides. Un atome possède des électrons qui ont chacun une énergie bien définie classée en niveaux discrets d'énergie. Dans la théorie des orbitales moléculaires, quand deux atomes s'unissent, les interactions qu'ils établissent font que chacun des niveaux d'énergie initiaux se dédoublent pour donner naissance à deux nouveaux niveaux énergétiques communs aux deux atomes. L'un de ces niveaux est plus bas que les niveaux initiaux, son remplissage d'électrons est prioritaire, cela correspond à une stabilisation énergétique (niveau liant). Le deuxième niveau créé est plus haut que les niveaux initiaux (niveau antiliant). L'ajout d'un 3<sup>ème</sup> atome vient à nouveau rediviser chacun des niveaux. Dans un solide, avec  $n$  atomes, le nombre de subdivisions devient important et au lieu d'avoir des niveaux d'énergie discrets nous obtenons des bandes. La bande correspondant aux niveaux de plus haute énergie s'appelle la bande de valence. La bande suivante, d'énergie supérieure, est la bande de conduction.

Les matériaux *isolants* ont d'une part des électrons uniquement dans la bande de valence et d'autre part un écart conséquent, d'un point de vue énergétique, entre la bande de valence et la bande de conduction (de l'ordre de 5eV).

Pour les *semi-conducteurs* nous avons la même configuration que pour les isolants mais l'espace interbande est maintenant plus faible, de l'ordre de 1 à 3 eV, de sorte qu'un apport extérieur d'énergie (thermique, lumineuse...) permet à un électron se trouvant dans la bande de valence de

« sauter » l'espace interbande et ainsi de se trouver dans la bande de conduction. Le matériau devient alors conducteur de l'électricité.

Avec les *conducteurs* le problème est très différent puisque leurs atomes ont une bande de valence qui n'est pas complète. Pour simplifier nous pouvons dire que l'énergie  $E$  est virtuellement nulle. Le passage à un état excité se fait sans aucune barrière à franchir, il est donc facile aux électrons de devenir libres.

Avec les conducteurs, les bandes de valence et de conduction se recouvrent.

Il existe une énergie caractéristique, l'énergie de Fermi  $E_F$ , qui fixe le niveau d'énergie jusqu'où on peut trouver les électrons. Son positionnement dans le diagramme des bandes d'énergie va déterminer dans quelle catégorie le matériau doit être classé.

- les conducteurs ont la propriété d'avoir le niveau de Fermi dans une bande permise (qui est dans ce cas la BV).
- les isolants ont la propriété d'avoir le niveau de Fermi situé dans le gap entre la BV et la BC.
- les semi-conducteurs sont des isolants dont le gap entre la BV et la BC est suffisamment faible pour pouvoir devenir des conducteurs soit par excitation thermique soit par dopage chimique.

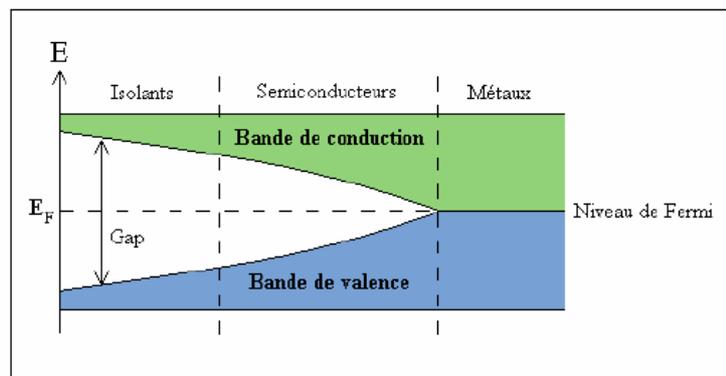


Figure (3-1) : représentation de l'espace interbande (Gap), des bande de valence et de conduction pour les isolants, les semi-conducteur et les conducteurs

### 3 Les polymères conducteurs

L'idée d'associer les propriétés mécaniques des polymères et les propriétés conductrices des métaux a conduit à la fin de la seconde guerre mondiale, à la fabrication des polymères conducteurs extrinsèques (ou polymères conducteurs électroniques chargés). Ces polymères acquièrent leurs caractéristiques électriques par inclusion de charges conductrices dans une matrice polymère.

A la fin des années 1970, A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid et H. Shirakawa, lauréats du prix Nobel de chimie de l'année 2000, ont montré qu'après certaines modifications intrinsèques, un plastique peut devenir conducteur de l'électricité c'est-à-dire « métal synthétique ». Dans ces matériaux, la

conductivité résulte de l'introduction de dopants et de la délocalisation des électrons sur l'ensemble de la chaîne.

Les différents polymères conducteurs peuvent être regroupés en trois grandes familles :

- Les polymères conducteurs ioniques.
- Les polymères conducteurs extrinsèques.
- Les polymères conducteurs intrinsèques.

### ***3.1 Les polymères conducteurs ioniques***

Il existe trois types de polymères conducteurs dit ioniques, les polymères porteurs de groupes ioniques (polyélectrolytes), les polymères gonflés de solutions ioniques et enfin les électrolytes polymères solides.

Les polyélectrolytes sont couramment utilisés en tant que résines échangeuses d'ions. Ils portent des groupes ionisables acides ou basiques qui attirent les ions solvatés. La sélectivité des membranes est utilisée dans les procédés de séparation électrochimiques tels que l'électrodialyse ou bien encore dans certaines piles à combustibles.

Les polymères gonflés de solution ionique sont amorphes, ils sont capables d'incorporer des solvants polaires. Ce solvant peut accepter une certaine quantité de sels dissous conduisant à des conductivités de l'ordre de  $10^{-3}$  S/cm. Il existe également des gels d'électrolytes aqueux réalisés à l'aide de polymères ayant un caractère hydrophile (alcool polyvinylique par exemple).

Les électrolytes polymères solides sont composés d'un liquide organique et d'un sel dissous qui forment à température ambiante un solide conducteur ionique.

### ***3.2 Les polymères conducteurs chargés (ou polymères conducteurs extrinsèques).***

Dans ces produits la conduction électrique est assurée par des additifs conducteurs incorporés dans le polymère isolant. Les additifs sont des charges conductrices de différentes formes (sphères, paillettes, fibres...) et de différentes natures (carbone, métaux, semi-conducteurs...).

L'exemple type est le polyéthylène chargé carbone conducteur ou encore un polyacrylate chargé nickel. Ces types de polymères conducteurs chargés sont utilisés largement dans la protection contre l'électricité statique.

Un modèle mathématique basé sur la théorie de la percolation (apparition de chemins conducteurs préférentiels dans la matrice polymère dus au contact entre les particules conductrices) permet de

déterminer la conductivité électrique d'un matériau composite formé d'un isolant et d'un conducteur. Si l'on considère la conductivité d'un réseau cubique, dans lequel une certaine fraction  $\rho$  de liens reliant deux nœuds plus proches voisins, a une conductivité donnée, les autres liens, soit une fraction  $(1-\rho)$ , ayant une conductivité nulle, on peut alors introduire la notion de percolation.

L'originalité de ce modèle, proposé pour la première fois par Kirkpatrick (Kirkpatrick 1973), repose sur l'introduction d'une distribution aléatoire d'une certaine propriété du milieu ; il s'agit ici de la conductivité d'un lien.

Le modèle proposé par Bruggeman (Bruggeman 1935) permettant d'évaluer la permittivité  $\epsilon$  d'un milieu composite a été extrapolé par Landauer (Landauer 1957) pour déterminer la conductivité électrique.

Ces deux modèles montrent l'apparition d'un seuil de taux de charge au-delà duquel le polymère composite devient conducteur. La conductivité varie en fonction de la nature de la charge. Le seuil de percolation (apparition de la conductivité) varie aussi en fonction de la forme de la charge. Pour un même matériau, le seuil de percolation obtenu est plus faible pour des fibres que pour des sphères.

### 3.3 Polymères conducteurs intrinsèques

La plupart du temps le terme « polymère conducteur » est employé pour représenter un polymère conducteur intrinsèque. Dans la suite de ce travail nous emploierons le terme « polymère conducteur » pour ce type de matériau.

Le caractère conducteur d'un tel matériau organique est dû à la présence d'un système conjugué, c'est à dire à l'alternance de liaisons simples et doubles entre atomes de carbone le long de la chaîne. Des exemples de matériaux organiques conducteurs sont représentés sur la figure (3-2), le plus simple et le plus connu d'entre eux étant le polyacétylène.

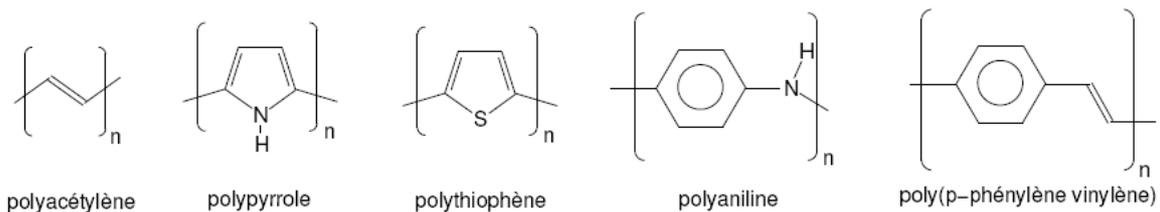


Figure (3-2). Motif de base de différents polymères conducteurs

Les liaisons carbone-carbone lient deux atomes identiques et résultent en un partage des électrons périphériques qui se déplacent alors sur des orbitales moléculaires communes aux deux atomes. L'atome de carbone possède quatre électrons de valence, qui se répartissent entre l'orbitale atomique 2s et les trois orbitales atomiques 2p. Une liaison simple entre deux atomes de carbone résulte du

recouvrement d'une des orbitales hybrides  $sp^3$  de chaque atome de carbone. Ces liaisons (de type  $\sigma$ ) assurent la cohésion du squelette du polymère, car elles sont très stables. Par conséquent, les électrons ne peuvent guère se déplacer, et un matériau possédant ce type de liaison est généralement isolant.

Lorsque deux atomes de carbone sont reliés par une double liaison, l'atome de carbone est dit d'hybridation  $sp^2$  (carbone trigonal) : il possède 4 électrons de valence, mais n'a que 3 voisins. Ainsi, l'un des électrons de valence du carbone trigonal, appelé électron  $\pi$ , se situe sur une orbitale atomique  $p_z$  qui pointe perpendiculairement aux orbitales hybrides  $sp$ . Le recouvrement de deux orbitales  $p_z$  de deux carbones voisins, doublement liés, forme une orbitale moléculaire  $\pi$  (liaison  $\pi$ ) (Figure. 3-3).

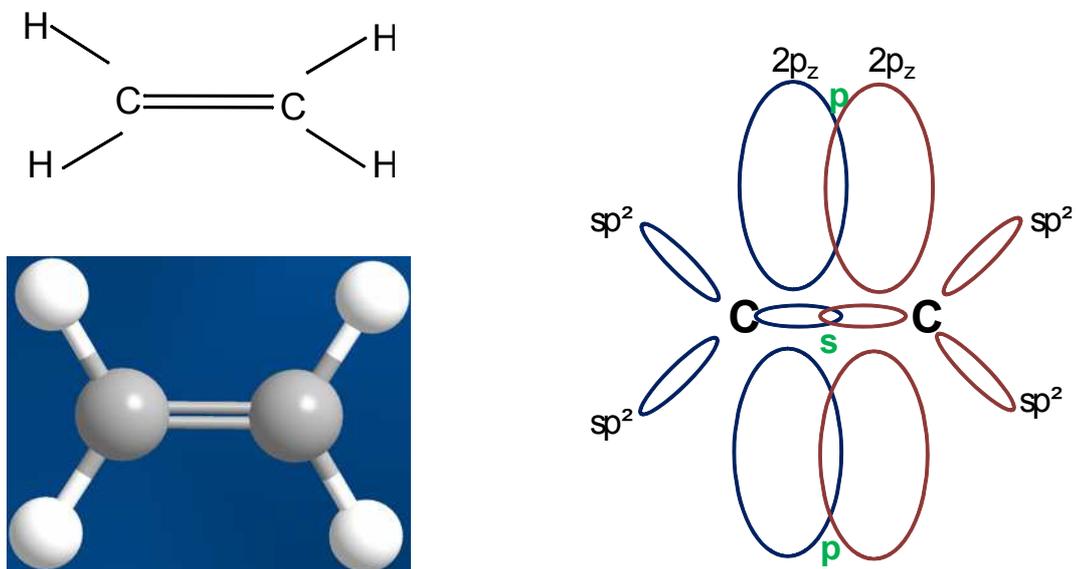


Figure (3-3). Représentation des orbitales  $\pi$  et  $\sigma$  de la molécule d'éthylène.

Ainsi, l'électron peut passer librement d'un atome de carbone à un autre. Si les atomes voisins possèdent eux aussi une orbitale  $p_z$ , comme dans le cas du benzène, de l'anthracène ou, comme le montre la figure (3-4), du thiophène, un système d'orbitales  $\pi$  délocalisées se crée le long de la chaîne. Ce système continu d'électrons  $\pi$  est à l'origine de la conduction dans les matériaux organiques.

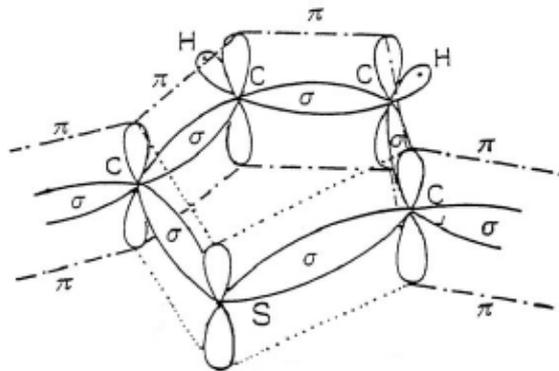


Figure (3-4). Structure d'un motif de thiophène : représentation des orbitales  $\pi$  et  $\sigma$ .

Les polymères sont décrits par un modèle de bandes analogue à celui des semi-conducteurs classiques (inorganiques). En effet, les orbitales moléculaires, issues de l'association de deux orbitales atomiques, peuvent avoir deux niveaux d'énergie. La bande d'énergie remplie la plus élevée en énergie est appelée bande de valence. Dans le cas des polymères, on parle plutôt d'HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital). La première bande permise au-delà de la bande interdite est appelée bande de conduction, ou LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) (Figure 3-5).

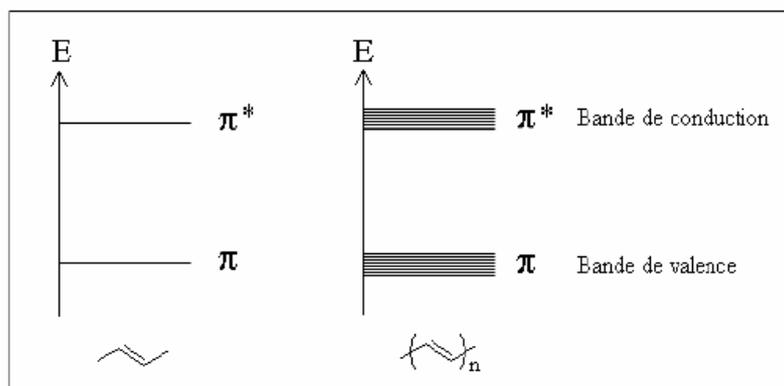


Figure (3-5) : représentation des bandes de valence et de conduction de l'acétylène et du polyacétylène

L'énergie nécessaire pour amener un électron du haut de la HOMO vers le bas de la LUMO est communément appelée espace interbande ou gap du polymère. La valeur énergétique de ce gap permet de différencier un isolant d'un conducteur : Les polymères conducteurs ont un gap relativement large (de l'ordre de 3 eV pour le polyfluorène par exemple). Ils sont donc naturellement isolants. Mais, comme nous l'avons dit précédemment, les orbitales  $\pi$  permettent le déplacement des électrons et des trous entre molécules, ce qui permet au polymère de fonctionner comme semi-conducteur.

## 4 Polymères conjugués

Quelle est la différence entre les polymères ayant des caractéristiques diélectriques et ceux qui peuvent conduire l'électricité ?

Un matériel régulièrement rencontré dans les sachets en plastique est le polyéthylène, qui est un très bon isolant. Dans le polyéthylène, chaque carbone est lié à deux autres carbones et à deux atomes d'hydrogène (figure (3-6a)). Le carbone est hybridé  $sp^3$  (l'hybridation entre les orbitales s,  $p_x$ ,  $p_y$  et  $p_z$  forment quatre orbitales hybrides égales). Il a formation de quatre liaisons  $\sigma$ . Chaque électron de valence de l'atome de carbone est alors localisé dans un orbital moléculaire et ne peut donc pas transporter de courant.

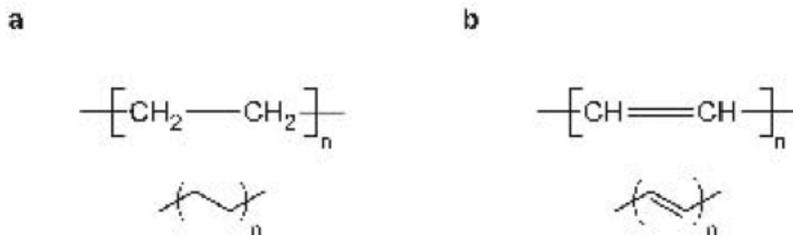


Figure (3-6) structure chimique du polyéthylène (a) et du polyacéthylène (b)

Le polyacéthylène (figure (3-6b)) a une structure chimique très semblable mais dans ce cas-ci les atomes de carbone sont liés seulement à trois autres atomes. Le carbone est maintenant hybridé  $sp^2$  et forme trois liaisons  $\sigma$ . Cependant, puisque le carbone possède quatre électrons de valence, un électron libre est disponible dans une orbitale  $p$  non-hybridée pour chaque carbone. Ces orbitales atomiques  $p$ , disposées perpendiculairement à la matrice polymère, forment des orbitales moléculaires  $\pi$  entre les atomes de carbone voisins. Le résultat est une structure moléculaire conjuguée avec alternance de liaisons simples et doubles entre les atomes de carbone.

La forme la plus stable du polyacéthylène (trans-polyacéthylène), possède un état fondamental dit dégénéré : il n'y a aucune différence dans l'énergie si les positions des liaisons doubles et des liaisons simples sont échangées. Ceci signifie que les électrons d'une liaison  $\pi$  peuvent se trouver liés à l'un ou l'autre des deux atomes de carbone et se déplacer ainsi le long de la chaîne de polymère.

Plus la molécule est longue, plus la distance entre les niveaux d'énergie est faible. Pour des molécules « infiniment » longues il y a formation de bandes d'énergie.

Si toutes les longueurs de chaînes entre les atomes de carbone étaient identiques, le polyacéthylène se comporterait comme un métal unidimensionnel. Ce n'est pas le cas, en raison de phénomène de déformation de Peierls : il est plus énergétiquement favorable pour la molécule d'avoir une configuration en liaisons alternées. Par conséquent, un espace d'énergie apparaît dans la structure de bande, comme pour les semi-conducteurs inorganiques.

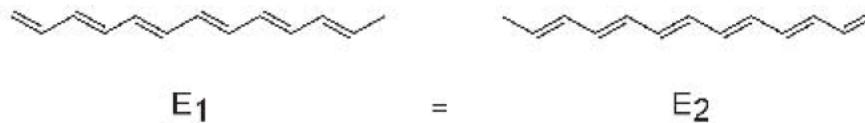


Figure (3-7) Le polyacétylène possède un état fondamental dit dégénéré : l'énergie totale des deux configurations avec simple et double liaisons est la même.

La présence d'un espace interbande signifie que de l'énergie doit être introduite dans le système afin de faire migrer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Le polyacétylène pur possède donc des propriétés semi-conductrices car il ne se comporte pas comme un métal. En raison de la conjugaison (délocalisation des électrons  $\pi$ ), l'espace interbande est très petit (1.5 eV) comparé au polyéthylène ( $> 8$  eV) qui est un isolant.

La plupart des autres polymères conjugués (par exemple le polythiophène,) ont une structure non dégénérée : il existe seulement un état fondamental d'énergie. Dans ce cas les simples et doubles liaisons ne peuvent pas être échangées sans coût énergétique (déformation de la structure moléculaire) et l'espace de bande est légèrement plus grand que dans une molécule conjuguée dégénérée. De nouveau, grâce à la conjugaison, l'espace interbande est assez petit pour apporter des propriétés semi-conductrices.

#### 4.1 Dopage des polymères conjugués

Le polyacétylène pur est un matériau semi-conducteur, mais bien que la conductivité soit plus haute que pour le polyéthylène, elle est loin de celle d'un métal. Heeger, MacDiarmid et Shirakawa ont découvert que des porteurs de charge pouvaient être introduits dans le polyacétylène en dopant le matériau, il en résulte une augmentation de la conductivité. Cette découverte leur a valu le prix Nobel de chimie en 2000, elle a révolutionné le champ de recherches des polymères conjugués. Une comparaison des conductivités pour différents matériaux organiques et inorganiques est présentée sur la figure (3-8).

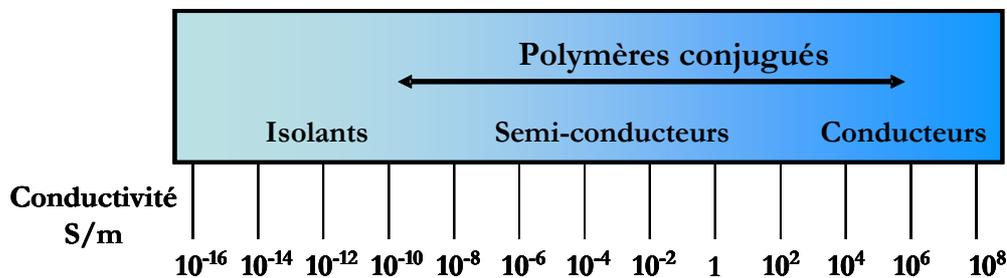


Figure (3-8) : Conductivité de différents matériaux (Nobel, 2000)

Le dopage positif d'un polymère conjugué signifie qu'un électron est enlevé de la bande de valence (addition d'un « trou » chargé positivement) ; le dopage négatif se traduit par l'ajout d'un électron à la bande de conduction. Bien que la physique soit différente, cette manière de créer des porteurs de charge mobiles dans un semi-conducteur organique peut être comparée au dopage de type p et n de la physique des semi-conducteurs inorganiques (comme le silicium). Cependant, un pourcentage élevé de dopant est nécessaire pour augmenter la conductivité dans le polymère comparé à seulement quelques ppm pour le silicium. Des polymères conjugués peuvent être dopés de différentes manières : par méthodes chimiques et électrochimiques, par injection de charge, ou par dopage acide-base (MacDiarmid, 2001 ; Heeger, 2001). Le dopage p correspond à une conduction par mobilité des trous tandis que le dopage n correspond à une mobilité des électrons dans le polymère.

Pour les systèmes dégénérés, comme trans-polyacétylène, un défaut géométrique dans la chaîne de polymère peut créer une modification dans l'alternance des doubles et simples liaisons, suivant les indications de la figure (3-9). Le domaine entre les deux alternances de liaisons s'appelle un soliton ; il est caractérisé par un nouvel état d'énergie au milieu de l'espace interbande. La charge « supplémentaire » réside dans cet état, qui est localisé à une distance relativement courte. Si l'ordre des liaisons est décalé sans addition d'une charge externe, un soliton neutre de spin  $S = \frac{1}{2}$  est créé, suivant les indications de la figure 4a. Les solitons sont présents dans le trans-polyacétylène en raison de défauts ou simplement sur des chaînes contenant un nombre impair d'atomes de carbone. Bien qu'ils n'aient aucune charge, les solitons peuvent être détectés expérimentalement en raison de leur spin.

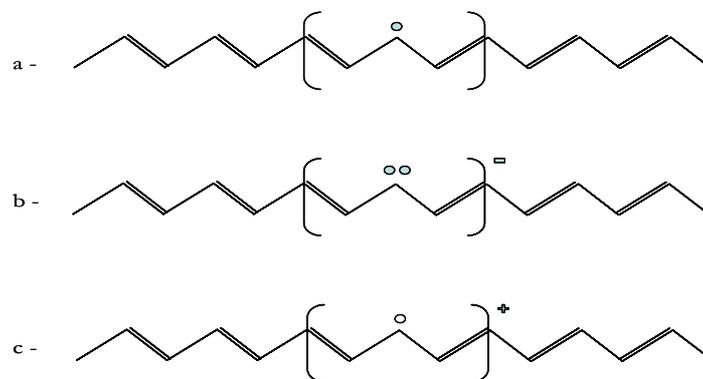


Figure (3-9) : 3 catégories de solitons dans le trans-polyacétylène : a- neutre, b- négatif et c- positif.

Quand un électron est ajouté à la chaîne de polymère par dopage de type n, les solitons existants sont énergétiquement favorables, un soliton négatif sans spin apparaît (figure (3-9b)). Si un électron est arraché au polymère, un soliton positif sans spin est créé comme vu dans la figure (3-9c). (Su, 1979 ; Su, 1980) Les états d'énergie décrits ci-dessus se rapportent au cas idéal d'une chaîne de polymère isolé. En réalité, des interactions entre les chaînes doivent être considérées et si les états chargés proviennent de dopage chimique ou électrochimique, un contre-ion est couplé à la chaîne de polymère afin de maintenir la neutralité de charge.

La plupart des polymères conjugués sont, cependant, non dégénérés, c.-à-d. qu'ils ont un état fondamental d'énergie unique. Quand un polymère conjugué non dégénéré est dopé, la déformation géométrique induit un état d'énergie plus élevé. La déformation de structure couplée à la charge introduite s'appelle un polaron, qui peut se déplacer le long de la chaîne de polymère et participer de ce fait à la conductivité électronique du matériau (Salaneck, 1999 ; Moliton 2004). Des polarons peuvent également être créés dans les systèmes non dégénérés, tels que le trans-polyacétylène, mais seulement à des niveaux de dopage très élevés quand tous les solitons ont été chargés. Un exemple d'un polymère conjugué non dégénéré simple est le poly(paraphénylvinylène) (PPV). Le dopage du polymère change l'alternance des liaisons et crée une région ayant une structure quinoïdale au lieu d'une structure aromatique régulière, représentée sur la figure (3-10).

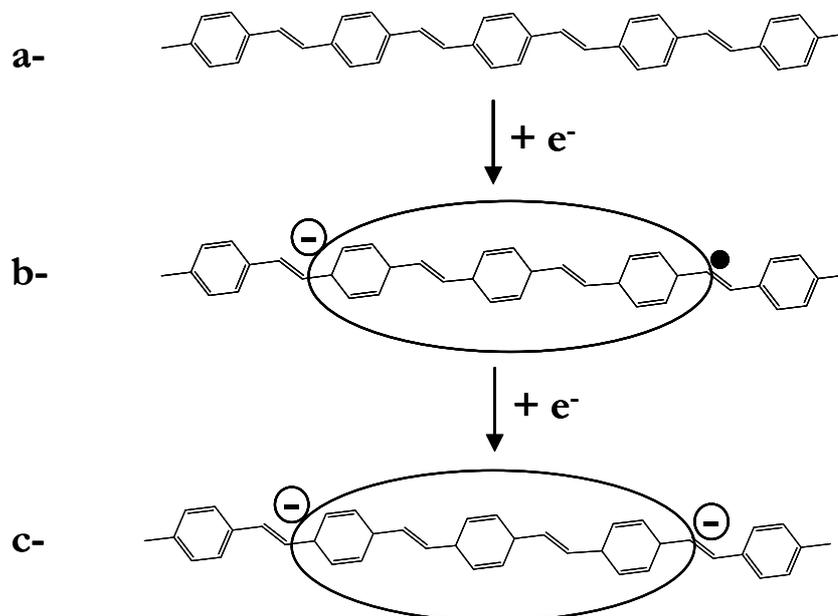


Figure (3-10) : formation d'un polaron (b) et d'un bipolaron (c) tous les deux négatifs dans le poly(paraphénylvinylène).

Ceci mène également à l'apparition de nouveaux niveaux d'énergie à l'intérieur de l'espace inter-bande. Après plusieurs dopages de la chaîne, il est parfois énergétiquement plus favorable de former un bipolaron, qui est doublement chargé et de spin nul, au lieu de deux polarons séparés.

Dans une image simplifiée, les charges dans le bipolaron se repoussent en raison des forces de coulomb mais, en même temps, la séparation de deux polarons nécessite de l'énergie élastique

puisque la configuration quinoïdale est dans un état d'énergie plus élevé que la configuration aromatique.

Les niveaux d'énergies des polarons et des bipolarons sont liés au HOMO et LUMO de la forme quinoïdale ; la différence d'énergie entre ces niveaux est inférieure à celle de la configuration aromatique. Les nouveaux niveaux formés à l'intérieur du espace interbande par dopage créent de nouvelles transitions optiques permises aux énergies inférieures.

Comme dans le cas de soliton, la formation des polarons et des bipolarons décrite ci-dessus est idéale, elle correspond à une chaîne moléculaire isolée sans neutralisation des charges par des contre-ions.

## ***4.2 Présentation et exemples de polymère conjugués***

Le champ de recherches des polymères conjugués s'est élargi rapidement depuis la découverte du polyacétylène dopé. Un certain nombre de polymères et leurs dérivés ont été synthétisés afin de réaliser des matériaux avec les propriétés spécifiques. Le polyacétylène lui-même est le polymère conducteur originel, mais des difficultés avec son utilisation ainsi que sa mauvaise stabilité à l'atmosphère ambiantes, limitent l'utilisation de ce matériau dans de vraies applications. D'autres groupes de polymères sont aujourd'hui utilisés beaucoup plus fréquemment dans l'électronique organique.

### ***4.2.1 - La Polyaniline***

Un groupe très important de polymères conjugués rassemble les polyanilines. La première polyaniline (PANI), également appelée le noir d'aniline, a été préparée au 19<sup>ème</sup> siècle ; mais ce matériau était un dépôt non désiré sur l'anode pendant l'électrolyse avec de l'aniline. En 1910, Green et Woodhead (Green, 1910) sont parvenus à contrôler la synthèse de la PANI et ont également commencé à caractériser le polymère. A cause de la matière première bon marché, des formes conductrices stables et de la facilité d'utilisation, la PANI a été un matériau populaire dans l'industrie et la science (Feast, 1996 ; Kang, 1998).

La polyaniline est un polymère conjugué complexe puisque le matériau à un certain nombre d'états d'oxydation et plusieurs procédés de dopage. La PANI entièrement réduite est transparente, elle est appelée leucoéméraldine sa structure chimique est présenté par la figure (3-11a).

L'état semi-oxydé est bleu-foncé (~50%) il est appelé base d'émeraldine (figure (3-11b)), le matériel entièrement oxydé de couleur bleu-violet se nomme base de pernigraniline (figure (3-11c)). Au

contraire de la plupart d'autre polyaromatiques, aucun de ces états ne conduisent l'électricité, même la forme entièrement oxydée de pernigraniline. Au lieu de cela, la PANI devient conductrice lorsque les états oxydés sont protonés, un sel vert d'émeraldine est formé. Cette forme dopée fortement conductrice, représentée sur la figure (3-11d), peut être obtenue actuellement par deux voies complètement différentes. Si la base d'émeraldine est traitée avec par exemple de l'acide chlorhydrique, un dopage protonique acide se produit. La protonation des atomes d'azote du radical imine (-N=) crée des imines chargé positivement (-NH<sup>+</sup>), équilibré par les ions négatifs de l'acide. Un autre voie, le dopage chimique ou électrochimique de la base réduite de leucoémeraldine peut également être utilisé pour obtenir le même sel.(MacDiarmid, 2001 ; Feast, 1996 ; .Kang, 1998 ; Epstein, 1995 ; Jozefowicz, 1989)

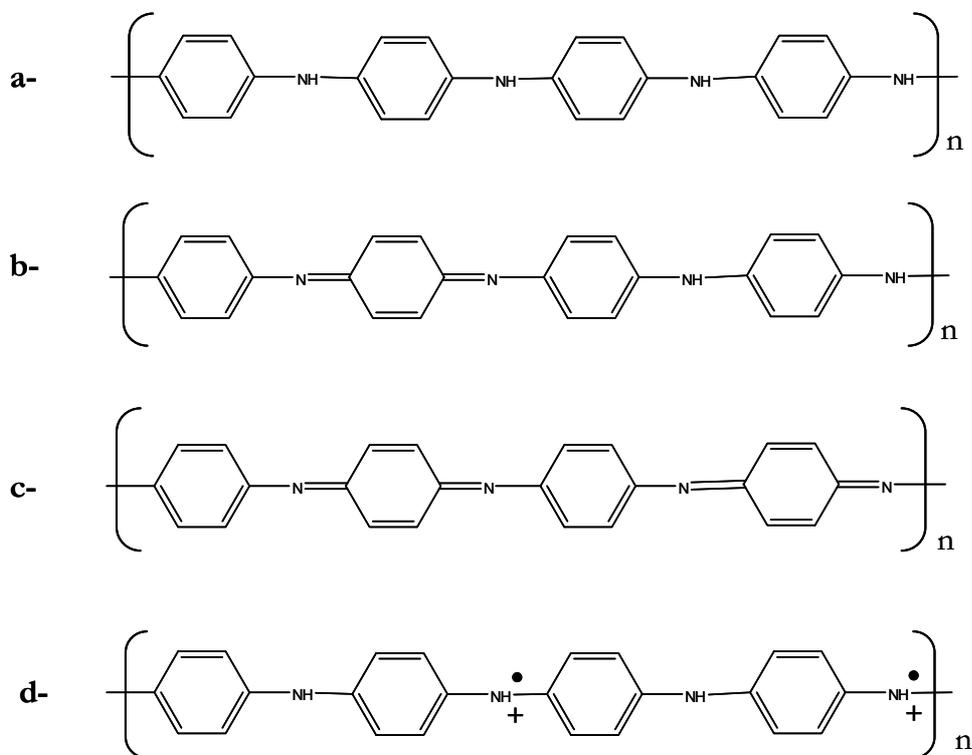


Figure (3-11) : Les différentes formes de la polyaniline. a) leucoemeraldine, b) base d'émeraldine, c) base de pernigraniline et d) sel d'émeraldine.

#### 4.2.2 - Les polythiophènes

Le polythiophène et ses dérivés sont parmi les polymères conjugués les plus populaires pour des applications telles que les diodes électroluminescentes (Berggren, 1994 ; Inganas, 1995 ; Barta,1998), les transistors à effet de champ (Sirringhaus,1998 ; Bao,1996 ; Ong, 2004), les cellules photovoltaïques (Sicot, 2000 ; Too,2001), des applications de stockage de mémoire (Majumdar, 2003 ; 2004) et des capacités(Mastragostino, 2000). La première synthèse d'un matériau semblable au polythiophène a été rapportée à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle mais ce n'est que dans les années 1980 que le polymère conjugué définitif a été présenté (Feast, 1996).

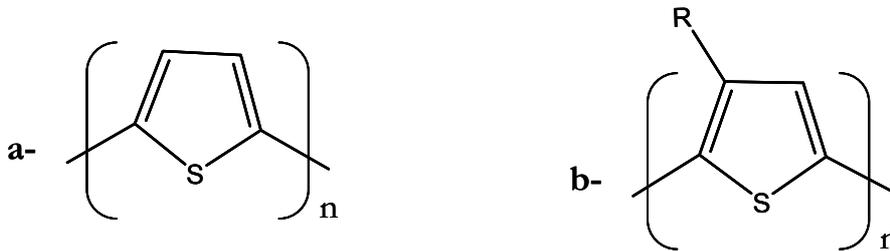


Figure (3-12) : a) polythiophène. b) poly(3-alkylthiophène).

Les polythiophènes (figure (3-12a)) sont insolubles dans les solvants organiques. Ceci est dû à la chaîne principale rigide ; des chaînes latérales ont donc été ajoutées au matériel. Les dérivés communs du polythiophène sont des molécules avec une chaîne alkyl sur la position 3 de l'anneau de thiophène suivant les indications de la figure (3-12b). Le poly (3-alkylthiophène) (six carbones dans la chaîne latérale alkyl) s'est avéré être un matériau avec une bonne solubilité dans les solvants organiques et de bonnes propriétés filmogènes.

#### 4.2.3 - Le PEDOT-PSS

Un dérivé du polythiophène est devenu particulièrement important dans l'électronique organique, en particulier pour les dispositifs électrochimiques. Pendant la fin des années 1980, Bayer AG en Allemagne a développé un polymère le poly(3,4 - éthylènedioxythiophène) ou le PEDOT (Figure (3-13a)). Ce polymère dopé positivement forme en combinaison avec un contre-ion (qui permet entre autre l'équilibre des charges) le poly(styrènesulfonate) (PSS-) (figure (3-13b)) un système polyélectrolytique hydrosoluble le (PEDOT : PSS). Cette émulsion est reconnue pour ses propriétés filmogènes, sa conductivité élevée ainsi que pour sa forte stabilité dans l'état p-dopé (oxydé) (Groenendaal, 2000). Les systèmes pouvant incorporer le PEDOT:PSS vont des dispositifs à diodes électroluminescentes (Elschner, 2000 ; Fichet, 2004), les piles photovoltaïques (Song, 2005 ; Zhang, 2002) où le polymère fonctionne comme une anode ou un injecteur de trous, jusqu'aux affichages électrochromiques (Andersson, 2002 ; Heuer, 2002), aux transistors électrochimiques (Nilsson, 2002 ; 2005) ainsi qu'aux bio-électrodes (Asberg, 2003 ; Cui, 2003), etc.

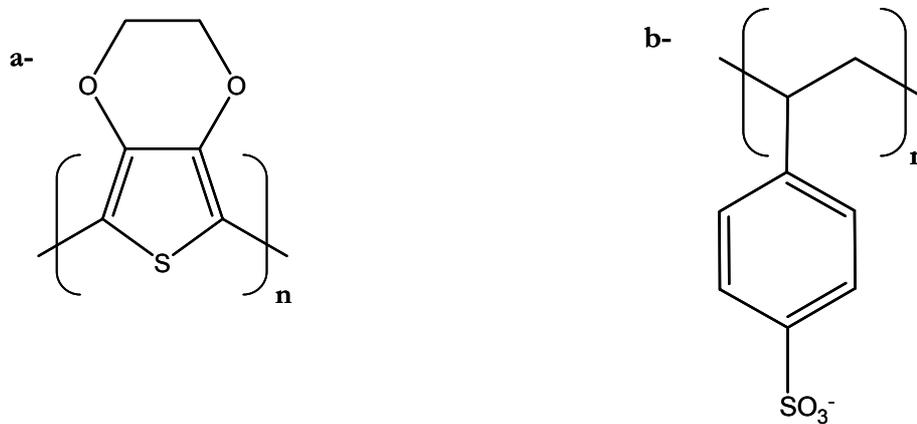


Figure (3-13) : a- poly( 3,4- éthylène dioxythiophène) (PEDOT), b- poly(styrène sulphonate) (PSS).

## 5 Introduction à l'électronique imprimée

De nombreuses découvertes technologiques ont fondamentalement aidé à changer le monde. Le développement de la presse d'impression par Johann Gutenberg peut être assimilé à un tel accomplissement ; beaucoup d'historiens estiment que cette découverte a marqué la sortie du continent européen de la période médiévale (Eisenstein, 1997). Les presses ont offert une grande capacité de produire de l'information en série sous forme de livres, journaux, périodiques... En dupliquant rapidement cette information, la diffusion de la connaissance a été augmentée.

D'une manière générale l'impression représente un process de fabrication optimisé en terme de coût. Une fois la forme imprimante réalisée, seules les consommations du support d'impression et de l'encre sont à ajouter. Les procédés d'impression génèrent très peu de déchets car seule la stricte quantité d'encre nécessaire est utilisée. De plus, avec l'avènement des encres à base d'eau, certains des procédés accentuent leur respect de l'environnement. Mais le principal avantage de l'impression est certainement sa capacité à reproduire un motif à l'identique avec une productivité inégalée.

Dans une analyse du coût de l'impression, le prix du produit inclut les consommables, l'amortissement de l'équipement, et le travail qui est minimal étant donné le degré d'automatisation. De plus, pour une forte productivité, la dépréciation à l'échelle du produit est minimale, ce qui conduit à dire que l'impression est un des modes de production disponibles sur le marché le plus rentable. Si ces principes pouvaient être appliqués aux process de fabrication des composants électroniques, les prix de ces produits pourraient être réduits au minimum.

## 5.1 Les limites du Silicium

La réalisation de composants électroniques est habituellement effectuée sur des tranches de silicium par photolithographie. C'est un processus de transfert d'images et de modèles à partir d'un masque à la surface d'une tranche de silicium. Typiquement les étapes impliquées dans la photolithographie sont : le nettoyage des tranches, la formation d'une couche barrière, l'application de vernis photosensibles, le traitement au four doux, l'alignement du masque, l'exposition et développement et enfin un second traitement au four.

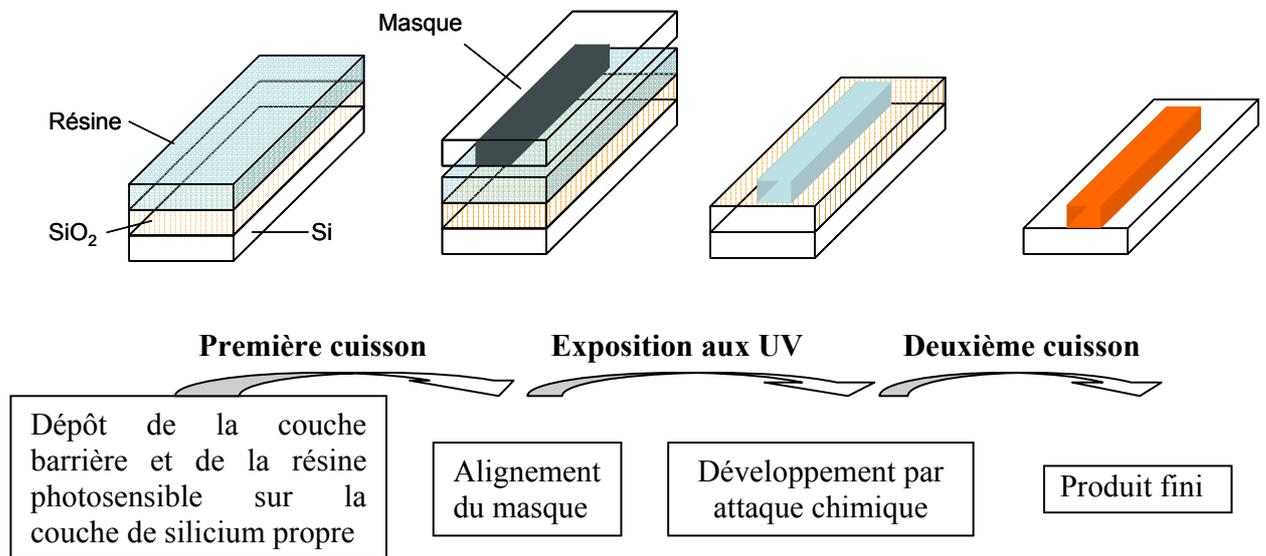


Figure (3-14) : différentes étapes de la photolithographie

Bien que ce soit un procédé complexe, onéreux et nécessitant de lourds investissements, l'industrie de la micro-nano technologie a su tirer profit de la constante réduction d'échelle imposée par le marché. Les circuits électroniques et les dispositifs fabriqués sur le silicium cristallin sont toutefois contraints à des limitations de taille des tranches (diamètre de 30 centimètres typiquement). Par conséquent ce procédé sur silicium ne se prête pas aux applications grands formats comme celles qui utilisent des matériaux semi-conducteurs organiques (Robert, 1997).

Une croissance de la recherche dans le domaine de l'électronique imprimée est observée pour différentes raisons :

Les process lithographiques utilisent des effluents acides, des produits contenant de fortes concentrations en métaux lourds ainsi que des composés organiques volatils (COV) (Harrison, US Patent 6,356,234). Les incidences sur l'environnement du processus photolithographique sont donc significatives.

La photolithographie est un procédé dans lequel les matériaux non désirés sont retirés, elle consomme donc beaucoup plus de matière que celle contenue dans les circuits et les dispositifs fabriqués (Edward, 2004).

## ***5.2 L'électronique imprimée***

L'électronique imprimée a suscité beaucoup d'intérêt au cours des 5 dernières années en raison de sa promesse de réduire considérablement le coût de beaucoup d'applications électroniques. Ces applications incluent en particulier des étiquettes d'identification par radiofréquence (RFID), des systèmes d'affichage, des circuits imprimés, des sondes ... L'impression directe des dispositifs électroniques peut créer des nouveaux marchés pour des composants électroniques à faibles coûts. Cependant, il faut noter que la résolution des techniques d'impression n'égale pas aujourd'hui les techniques de photolithographie. Aucun imprimeur n'est capable actuellement de former un trait de 65 nanomètres de large.

L'électronique imprimée peut être utilisée seule ou en combinaison avec des composants de la microélectronique classique tels que des puces en silicium pour une gamme d'applications différentes. L'intérêt de l'électronique imprimée réside dans sa capacité à déposer une grande variété de matériaux sur une grande variété de supports, même souples. Des matériaux aussi variés que des polymères conducteurs ou semi-conducteurs peuvent être déposés par les procédés d'impression.

Les techniques et les procédés qui ont été explorés en vue de leur utilité dans l'électronique imprimée sont : l'impression par jet d'encre, la sérigraphie, la lithographie offset, la flexographie, l'héliogravure, le stamping ...

La majorité des travaux dans ce secteur ont impliqué le jet d'encre (Calvert, 2001) et la sérigraphie (Burns, 2003). Les procédés d'impression actuellement utilisés pour de gros volumes sont l'offset et la flexographie (Harrison, US Patent 6,356,324), (Ramsey, 1997), (Sangoi, 2004). L'impression d'encres conductrices pour fabriquer des circuits (Ramsey, 1997), des LED (Lochun, 1999), des capteurs (Harrey, 2002), des circuits intégrés (MIC) (Shepherd, 1997), des composants d'identification par radiofréquences sur matériaux flexibles (Evans, 1999)... ont utilisé la technologie offset. Des conducteurs, des résistances, des anodes, des OLEDs (Weiss, 2004) ont été fabriqués en utilisant l'impression par flexographie ou par héliogravure.

Le principal avantage de l'électronique imprimée est qu'elle offre la possibilité d'employer des composants électroniques dans des applications pour lesquelles le coût ou la fragilité de la technologie du silicium la rendait inexploitable (Holland, 2005). En fait, l'électronique plastique imprimée ne doit pas être considérée comme une concurrente directe, voir une remplaçante de la technologie à base de silicium, mais comme une alternative à bas coût pour des composants de plus grandes dimensions. En effet, lorsque des composants conventionnels sont trop grands pour être inclus dans la puce de silicium, il devient peu économique d'augmenter leur taille. Les composants séparés ajoutent un coût et augmentent la probabilité de défaillance. Pour de telles applications, l'impression semble être la technologie appropriée qui faut continuer à explorer (Harrop, 2004).

La figure (3-15) présente une comparaison des surfaces produites pour une technologie de type photolithographie et pour 3 catégories de machines d'impression.

	<b>Production de tranche en silicium</b>	<b>Presse offset à feuilles</b>	<b>Presse offset à bobines</b>	<b>Rotative flexographie</b>
<b>Diamètre des tranches (cm)</b>	30			
<b>Largeur de substrat (m)</b>		1,02	1,26	3,80
<b>Production tranche/ semaine</b>	6000			
<b>Production (m/s)</b>		3	15	15
<b>Aire produite (m<sup>2</sup>/an)</b>	~ 88000			
<b>Aire produite (m<sup>2</sup>/h)</b>		~ 11000	~ 68000	~ 205000
<b>Temps d'impression pour produire une surface correspondant à une production d'un an de tranches de silicium (heures)</b>		~ 11,4	~ 1,9	~ 0,6

Figure (3-15)

Ce tableau tiré d'une étude présentée à la conférence Polytronics 2002 met en valeur les fortes productivités des presses d'impression. Il faut cependant pondérer ce constat : aucune étude ne certifie pour le moment que les techniques d'impression pourront être utilisées dans l'état pour toutes les applications en électronique imprimée.

Nous développerons dans le prochain paragraphe l'utilisation des différentes techniques d'impression en électronique imprimée. Les avantages et les inconvénients des différentes technologies seront abordés.

## **5.3 Les différentes techniques d'impression pour l'électronique imprimée**

### **5.3.1 - Les pionnières : la sérigraphie et le jet d'encre**

#### **5.3.1.1 - La Sérigraphie**

Ce procédé a longtemps été utilisé pour produire des circuits électriques et intéressants pour l'impression électronique.

En effet, il permet de déposer un film d'encre épais de l'ordre de 20 à 100  $\mu\text{m}$  et donc d'obtenir de bons résultats de conductivité. L'encre requise pour ce procédé doit être visqueuse (0,1 à 10 Pa.s). De plus, il autorise l'utilisation d'une grande variété de supports et garantit une excellente répétitivité.

Cependant ce procédé présente également de réelles limitations :

La sérigraphie est un procédé lent (< 800 feuilles par heure) qui n'est rentable que pour de faibles productions.

La résolution reste faible, 50 lignes par centimètre, ce qui limite la miniaturisation des composants.

L'écart minimal entre deux lignes fines obtenues en sérigraphie est de l'ordre de 100 $\mu\text{m}$ .

Par ailleurs, certaines interactions entre l'encre et la toile peuvent affecter le profil du dépôt d'encre et créer des inégalités de conductivité.

#### **5.3.1.2 - Le jet d'encre**

Le jet d'encre est un procédé qui permet de simplifier la fabrication en réduisant le nombre d'étapes. C'est un procédé d'impression à écriture directe : on dépose directement l'encre sous le contrôle d'un ordinateur et uniquement la quantité nécessaire.

Le procédé jet d'encre est principalement utilisé dans l'impression d'encre à base de polymère car le risque de bouchage des buses est moindre. En effet, la taille des particules métalliques peut atteindre le micron. Les recherches sur l'impression électronique par le jet d'encre s'axent principalement sur le procédé de la goutte à la demande. Le DOD possède l'avantage de produire de très petites gouttes (< 10 pL) ce qui permet d'imaginer dans un avenir proche des applications dans le domaine de la nanotechnologie.

Les développements se focalisent principalement sur la fabrication de tête jet d'encre permettant de produire des gouttes de plus petite taille à des vitesses supérieures.

Vis à vis de l'impression électronique, le jet d'encre peut présenter des difficultés car le positionnement de la goutte n'est pas parfait. Les tolérances des têtes jet d'encre sont actuellement de plus ou moins 10  $\mu\text{m}$  pour la position de la goutte et de plus ou moins 5% pour le volume de la goutte.

Les gouttes qui se retrouvent décalées peuvent affecter les propriétés fonctionnelles du circuit.

La rhéologie des encres très pointue et le manque de maîtrise du dépôt sont les deux principaux défauts de ce procédé.

### ***5.3.2 - Les techniques classiques industrielles (“roll to roll”)***

#### **5.3.2.1 - L’offset**

Le pour : ce procédé reproduit des images de manière très précise, c’est le procédé ayant la plus forte résolution. Les presses commerciales peuvent être employées pour imprimer l’électronique. Les encres lithographiques conductrices sont également disponibles dans le commerce. Un faible volume d’encre est requis pour tout modèle donné. Avec l’arrivée des encres waterless/UV, il y a un potentiel substantiel de développement en lithographie. Avec les développements actuels, des circuits avec des lignes et des espaces de moins de 15  $\mu\text{m}$  ont été réalisés, des lignes et des espaces plus minces sont envisagés.

L’offset autorise l’impression recto/verso et donc la construction de circuits évoluant sur les deux faces. Ceci nécessite une interconnexion (trou dans le papier dans lequel on force l’encre pour relier les deux faces).

Le contre : l’offset possède un coût de démarrage élevé. Les impressions en monocouche sont très fines (quelques microns). La nécessité de réaliser des impressions multicouches (avec la même encre) est inévitable pour obtenir une épaisseur de matière suffisante à la bonne conduction du film : par exemple une antenne RFID. La présence d’eau de mouillage peut affecter le matériau conducteur et modifier la conductivité finale du film d’encre. Pour solutionner ce problème il est préférable d’envisager le procédé offset waterless. Le procédé offset utilise des encres aux caractéristiques rhéologiques et physico-chimiques très exigeantes. Les encres doivent être très visqueuse, les encres conductrices disponibles dans le commerce sont basées sur une résine polymère à laquelle sont ajoutées des particules conductrices de cuivre, d’argent ou de carbone. Il est difficile de formuler les encres organiques répondant à de telles exigences. En outre la vitesse de séchage de l’encre et l’équilibre avec la solution de mouillage dans le processus d’impression doivent être bien optimisés.

#### **5.3.2.2 - La flexographie**

Le pour : la flexographie est un processus relativement facile à mettre en oeuvre et fiable. Le contrôle de l’épaisseur de film d’encre peut être un outil utile par l’obtention de couche uniforme sur de grandes surfaces. Les encres à séchage rapide utilisées en flexographie la rendent idéale pour imprimer sur des matériaux comme les plastiques. La flexographie est donc la méthode prédominante pour l’impression de sacs plastiques, des emballages, et pour tout le packaging en général. Les formes imprimantes en polymères plus ou moins compressibles sont également bien

adaptées pour imprimer des surfaces épaisses et compressibles telles que les cartons. Les encres utilisées en flexographie peuvent être à base d'eau ou de solvant.

Le contre : la reproduction de l'image de la plaque photopolymère est élargie en raison la pression d'impression ; ceci se traduit par un élargissement du point de trame. Un des problèmes de la flexographie : un halo est obtenu autour des bords des imprimés. L'inconvénient majeur de ce procédé vis à vis des encres conductrices est le profil du film d'encre déposé. L'encre s'étale sur le cliché photopolymère créant une irrégularité d'épaisseur entre le bord du motif et l'intérieur ; les frontières du motif présentant une sur-épaisseur. Ce phénomène peut également générer des inexactitudes au niveau des positions, si les pressions et la position du support ne sont pas parfaitement contrôlées. La flexographie peut donc être employée pour imprimer des pistes conductrices, mais la résolution obtenue est limitée pour le moment.

### **5.3.2.3 - L'héliogravure**

Il y a eu très peu d'investigation pour essayer d'associer l'héliogravure à l'impression électronique. L'héliogravure est pourtant un procédé bien adapté pour les long tirages (plus de 1 000 000 exemplaires) qui permet de déposer un film d'encre relativement épais (8 à 12  $\mu\text{m}$ ), ce qui est très intéressant pour les applications électroniques.

Cependant, l'héliogravure présente deux inconvénients majeur vis à vis de l'impression électronique. La première limitation réside dans les pression exercées lors de l'impression : les pressions sont trop importantes et elles réduisent la compatibilité avec les supports flexibles. La seconde limitation provient du principe même du procédé. En effet, en héliogravure, l'image est construite à partir de cellules de profondeurs variables gravées sur un cylindre. Il n'est donc pas évident d'imprimer une ligne droite sans observer des irrégularités sur les bords. Bien que la gravure au laser ait considérablement réduit ce phénomène (le laser a la capacité de produire 1000 lignes par centimètre alors que la gravure électromécanique n'autorise que 100 lignes par centimètre), il ne faut pas le négliger car il peut créer des effets de bords qui peuvent être gênants dans la fabrication de composés électroniques.

## ***5.4 Les techniques d'impression pour l'électronique imprimée: Etat de l'art***

L'utilisation de techniques d'impression « roll to roll » pour fabriquer des composants électroniques sur supports souples est un enjeu économique mondial. Les compétences requises sont nombreuses, il faut à la fois maîtriser les procédés d'impression ainsi que tous les paramètres liés au dépôt tels que l'adhésion et l'étalement des encres sur les supports. Il en résulte une maîtrise de la formulation des encres adaptées à chaque technologie.

Les encres pigmentaires sont bien connues des formulateurs qui les développent depuis une centaine d'années. Cependant, lorsque les pigments sont métalliques, les contraintes physiques ne sont plus les mêmes ; en effet, une particule d'argent ne possède pas les mêmes caractéristiques mécaniques qu'un pigment habituellement utilisé en imprimerie. Un nouveau challenge s'offre aux différents acteurs de l'électronique imprimée : l'impression de matériaux organiques. Il s'agit là de mettre en solution des polymères ayant des propriétés spécifiques de conduction ou d'électroluminescence par exemple. Le coût du produit final devient alors très faible à cause de la forte productivité des techniques d'impression.

Dans la suite de ce chapitre, nous ferons un état de l'art des techniques d'impression utilisées pour des applications en électronique, ainsi que les groupes de recherches qui impriment. Nous présenterons également un bref descriptif des composants réalisés.

Nous pouvons diviser les techniques d'impression en deux groupes : le jet d'encre et les techniques « roll to roll » que sont l'offset, l'héliogravure et la flexographie. Nous avons également séparé les impressions réalisées en deux groupes : les monocouches c'est-à-dire les composants nécessitant qu'une seule couche d'encre fonctionnelle et les multicouches.

#### ***5.4.1 - Le jet d'encre***

A ce jour, de nombreux centres de recherche publics ou privés se sont tournés vers le jet d'encre qui présente deux grands avantages : la possibilité d'imprimer des motifs différents à la demande et le fait qu'il n'y ait pas de contact avec le support sur lequel il faut imprimer. De plus, des centres n'ayant pas d'expertise spécifique en génie de l'impression peuvent tout de même utiliser une technique d'impression. Les compétences requises sont davantage tournées vers la rhéologie et la physico-chimie des encres ainsi que la micro-fluidique.

Les premières réalisations sont des antennes RFID réalisées soit en polymère (Drexel University) soit à base d'encre métallique (société Xennia et PolyIC ainsi que le centre de recherche finlandais VTT).

La réalisation de transistors organiques à effet de champ (OFET) a suivi ; ainsi, la société PolyIC, le centre de recherche finlandais VTT et le Centre de Microélectronique de Provence situé à Gardanne ont imprimé des OFET par la technologie jet d'encre. D'autres équipes ont également réalisé des OFET mais le dépôt des différentes couches n'a pas entièrement été réalisé par la technologie jet d'encre : bien souvent une seule étape est imprimée en jet d'encre, les autres couches sont déposées par des techniques couramment employés pour la microélectronique classique.

Deux transistors couplés forment un circuit inverseur, plusieurs circuits inverseurs couplés forment un circuit oscillant. La figure (3-16) présente le schéma d'un OFET, d'un circuit inverseur et celui d'un circuit oscillant (présenté par PolyIC)

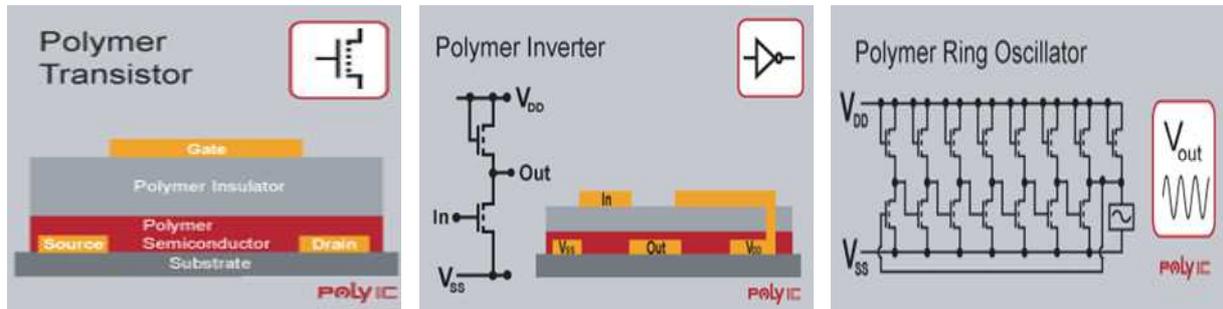


Figure (3-16) : schéma de différents microcomposants électroniques organiques

La société PolyIC a réussi à imprimer entièrement une étiquette RFID ; jusqu'à présent seules l'antenne et les connexions étaient imprimées autour d'une puce préalablement collée sur le support plastique. Le circuit oscillant peut remplacer une puce électronique simple. En réussissant à imprimer un tel circuit, cette société a donc réalisé une étiquette RFID entièrement imprimée.

La figure (3-17) présente une photographie d'une étiquette RFID faite par PolyIC. Nous pouvons apercevoir au centre de l'antenne le circuit oscillant.

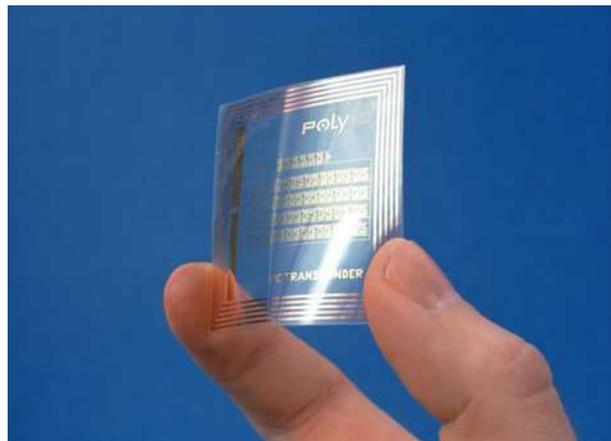


Figure (3-17) : photographie d'une étiquette RFID imprimée par la société PolyIC.

Un avantage majeur de cette technique vis-à-vis des autres procédés d'impression industriels est que le motif imprimé peut varier en permanence d'une feuille à l'autre.

Le principal inconvénient du jet d'encre est sa faible vitesse d'impression comparativement aux autres techniques « roll to roll ». Le jet d'encre pourrait être utilisé en électronique imprimée pour des travaux de finition. En d'autres termes, l'impression à la demande proposée par cette technique pourrait permettre une personnalisation des imprimés.

### **5.4.2 - Les techniques “roll to roll”**

Les techniques “roll to roll” utilisent un ensemble de rouleaux et cylindres pour transférer l'encre. Le grand avantage de ces différents procédés est la forte productivité qu'ils peuvent engendrer. Il existe essentiellement trois différentes techniques selon la forme imprimante. Nous avons développé les différentes caractéristiques des procédés dans le chapitre traitant des techniques d'impression et des encres en imprimerie (Chapitre 1). Nous présentons dans cette partie l'avancée de la recherche en électronique imprimée pour chacun des trois procédés, tout en sachant que la plupart des centres de recherche qui utilisent l'un des procédés utilisent également les deux autres.

#### **5.4.2.1 - L'offset**

Le centre de recherche Print and Media Technology de l'université de Chemnitz est certainement l'équipe européenne la plus avancée en électronique imprimée en offset. L'impression des électrodes source et drain d'un circuit oscillant a été récemment réalisée en offset (Reuter 2007). Cette équipe vient de présenter une optimisation des paramètres d'impression en offset pour réaliser des impressions de PEDOT sur PET avec de faibles résistances électriques (de l'ordre de 0,5 kOhms) (Huebler 2007). Le centre de recherche de l'université de Chemnitz travaille en partenariat avec Bayer AG le fabricant du Baytron P (émulsion de Polymère PEDOT-PSS). La grande limite de ce procédé vient de la formulation pointue des encres. Une attention particulière doit être portée à la rhéologie et à la physico-chimie. Nous développerons ces différents aspects de formulation dans la dernière partie de ce document dans le chapitre traitant de la formulation des encres.

La société Précisia, filiale du groupe Flint Ink, commercialise des encres pour le procédé offset waterless. Il s'agit d'encres pigmentaires carbone et métalliques : leur prix varie de 500 \$/kilogramme à 1300\$/kilogramme.

#### **5.4.2.2 - L'héliogravure et la flexographie**

Nous présentons ici les deux procédés ensemble, car tous les centres de recherche ont des projets communs faisant intervenir les deux techniques d'impressions.

Le centre technique de recherche finlandais VTT a mené un projet nommé Printo-Project 2002-2004 sur la faisabilité de l'utilisation de l'héliogravure et de la flexographie pour réaliser des microcomposants électroniques sur supports souples. Pendant ces trois années, de nombreux composants passifs ont pu être imprimés (des résistances, des conductances, des capacités) ; des composants plus complexes ont vu le jour récemment il s'agit de Diodes Electroluminescentes Organiques (OLED) et de cellules photovoltaïques. Le nouveau projet de recherche du VTT se nomme R2R2010. Ce projet a pour but de continuer les thématiques du précédent projet mais également de se focaliser sur l'impression « roll to roll » de transistors organiques, de cellules photovoltaïques plus efficaces ainsi que d'écrans électro-chromes.

A ce jour, le RIT printing industry center utilise la flexographie avec les encres Parmod® (encre à base de pigments métalliques) pour imprimer des badges RFID servant dans des conférences. Enfin, le centre de recherche de l'Université de Chemnitz s'intéresse également aux techniques d'impressions faisant intervenir des encres fluides. Un circuit oscillant tout organique a récemment été imprimé par des techniques « roll to roll », il est présenté par la figure (3-18). Il s'agit d'un ensemble de cinq couches d'encre superposées. La première couche est déposée par offset, ce sont les électrodes source et drain. Ensuite le semi-conducteur et la première couche d'isolant sont déposés par héliogravure. Les deux dernières couches : un second isolant et l'électrode de grille sont imprimés en flexographie.

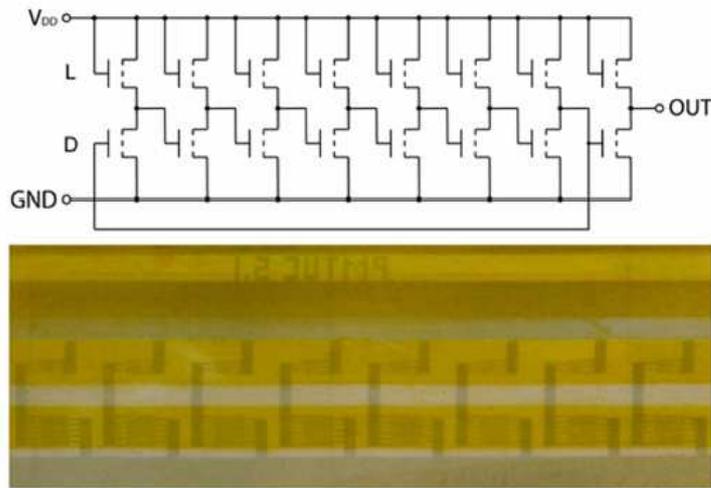


Figure (3-18) : photographie du circuit oscillant imprimé par PMT University Chemnitz.

**DEUXIEME PARTIE :**

**MATERIEL ET METHODES**



## **Chapitre 1 :**

### **Les procédés d'impression mis en œuvre dans cette recherche**

# Procédés d'Impression

Toutes les impressions ont été réalisées sur des appareils de laboratoire permettant de simuler plus ou moins les conditions des presses industrielles.

## 1 Les appareils

Trois presses ont été principalement utilisées. Les deux premières sont fabriquées par la société hollandaise IGT. Le model IGT C1-5 permet de simuler des impressions en offset et le modèle IGT F1 des impressions en héliogravure ou en flexographie. Nous avons également utilisé une presse de la société Erichsen, le modèle Flexiproof 100 permettant, comme son nom l'indique, de réaliser des impressions en flexographie.

### 1.1 Le modèle IGT C1-5



Figure (4-1) : Presse IGT C1-5

Cette presse de laboratoire permet de réaliser des impressions avec la technologie offset waterless. En réalité cet appareil a été conçu pour transférer directement l'encre de la plaque vers le support sans passer par un blanchet. Nous emploierons donc le terme de transfert direct pour ce type d'impression.

La vitesse d'impression est fixée à 0,3 m/s, elle peut paraître non adaptée au vue des vitesses couramment employées sur les presses industrielles (10 à 20 fois supérieures). Elle doit toutefois nous permettre d'établir les conditions opératoires optimales du transfert d'encre ; ces dernières devront par la suite être validées sur presse industrielle. Seule la force d'encrage qui s'exerce entre la plaque photopolymère et le support peut être modifiée. Elle peut être réglée entre 100N et 1000N et peut être modifiée avant chaque dépôt.

Le système d'encrage est composé de trois rouleaux : deux en métal sont fixés à l'appareil ; leur sens de rotation est inversé. Le rouleau de plus grand diamètre possède aussi un mouvement oscillatoire de va-et-vient qui permet de mieux homogénéiser le film d'encre. Le troisième rouleau est amovible, il est composé d'un manchon métallique recouvert d'un élastomère. C'est sur ce rouleau encreur que la plaque photopolymère, sur laquelle est gravée la forme imprimante, viendra en contact.

Lorsque le film d'encre est homogène (environ 1 minute de rotation), un bras articulé permet de mettre en contact la forme imprimante et le rouleau encreur en polymère.

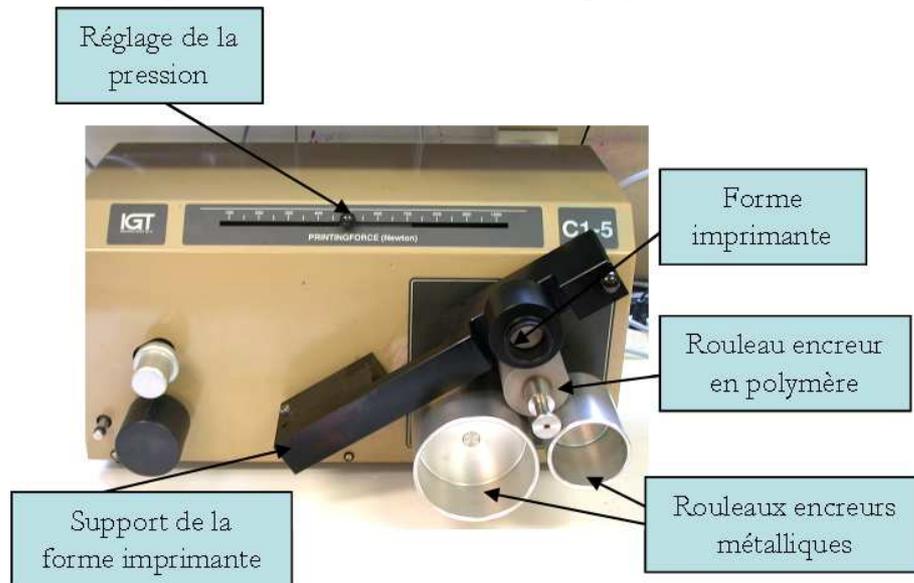


Figure (4-2) : Encrage de la forme imprimante

Une fois la forme imprimante correctement encrée, elle est déplacée afin de pouvoir finaliser l'impression sur le support.

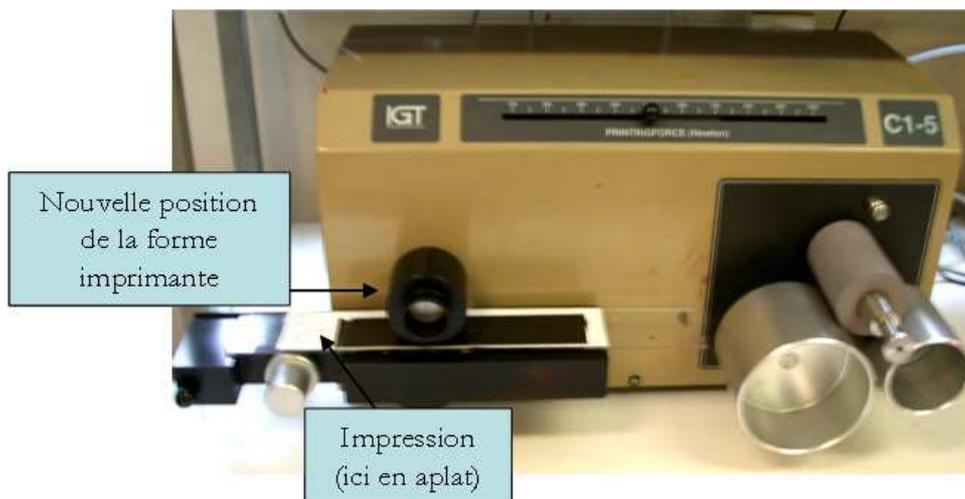


Figure (4-3) : impression sur le support

Les formes imprimantes ont été réalisées au sein du laboratoire à l'aide d'une plaque Toray Waterless avec une résine polymère positive (une couche de silicone remplace la solution de mouillage). Les motifs ont été conçus à l'aide du logiciel Adobe Illustrator.

Une insoleuse a permis de créer les motifs sur la couche polymère, le développement des plaques est manuel avec un révélateur approprié.

## ***1.2 Le modèle IGT F1***



Figure (4-4) : presse IGT F1

Cette presse permet de réaliser des impressions avec les technologies héliogravure et flexographie. Plusieurs paramètres sont adaptables pour chaque impression : la vitesse d'impression entre 0,2 m/s et 1,5 m/s, la force d'encrage et la force d'impression entre 10N et 500N. Lorsque l'appareil est en mode héliogravure, seule la force d'encrage peut être modifiée ; nous verrons par la suite que la force d'impression n'a aucun sens en mode gravure.

Trois portes cylindres sont disponibles : un pour la forme imprimante gravée ou pour l'anilox, un pour la forme imprimante flexographique ou pour le support d'impression en héliogravure et enfin le dernier pour le cylindre de contre-pression en flexographie. Une racle et son support peuvent également être fixés sur l'appareil. La dimension des échantillons est de 250 x 50 mm.

### ***1.2.1 - Le mode héliogravure***

Lors de l'impression, le cylindre sur lequel a été préalablement gravé la forme imprimante vient au contact de la racle et du cylindre habillé du support d'impression.

### ***1.2.2 - Le mode flexographie***

L'impression utilise la même procédure que pour l'héliogravure ; le cylindre habillé du support d'impression est remplacé par un cylindre support de la forme imprimante. Un cylindre de contre pression met en contact la forme imprimante encrée avec le support d'impression préalablement déposé sur un support plat.

### ***1.3 Le Flexiproof 100***

Le Flexiproof 100 est un appareil permettant de réaliser des impressions avec des encres flexographiques. La dimension des échantillons est de 297 x 105 mm, la vitesse d'impression est réglable jusqu'à 100 m/minute (1,66 m/seconde).



Figure (4-5) : photographie du Flexiproof 100

Le principal avantage du flexiproof par rapport à l'IGT F1 (en mode flexographie) est l'existence d'une chambre à racle qui permet de mieux homogénéiser le volume d'encre dans les alvéoles de l'anilox. Ce système permet également d'enchaîner les impressions sans avoir à nettoyer l'anilox. Les pressions entre l'anilox et le cliché photopolymère d'une part et entre le cliché et le support d'impression d'autre part sont réglées par la distance respective entre les rouleaux (comme sur des presses industrielles).

## 2 Les encres

Les encres utilisées lors de cette étude possèdent toutes des propriétés de conduction. Elle se regroupent en deux grandes catégories : les encres pigmentaires et les encres polymères.

### 2.1 *Les encres pigmentaires*

Les encres à pigments carbone ont été les premières développées, nous nous sommes procuré de l'encre offset électro-conductrice du fabricant SICPA. Cette encre est composée d'une résine polymère (comme toutes les encres offset) dans laquelle ont été incorporés des pigments de carbone pour donner les propriétés électriques à l'encre. L'encre « carbone » est destinée à être imprimée en offset waterless, elle est de couleur noire et possède l'aspect « pâteux » de l'encre offset due à sa forte viscosité. Son application est le domaine de la sécurité et plus particulièrement le domaine fiduciaire. Cette encre est du type « coldset » c'est-à-dire que son véhicule pénètre par infiltration dans le support et permet le séchage.

Le principal avantage de cette encre est son comportement en impression ; il est identique à celui d'une encre classique. L'inconvénient majeur est la faible conduction des pigments carbone ainsi que sa couleur noire imposée par les pigments.

Les encres à pigments métalliques sont les encres conductrices possédant les meilleures propriétés de conduction. L'encre employée lors de cette étude est une encre de la société Xink. Elle est composée de pigments d'argent en suspension dans l'eau additionné d'un solvant organique en très faible proportion. Cette encre peut être utilisée à la fois en héliogravure et en flexographie. Son principal avantage est cette fois-ci sa forte conduction ; son défaut majeur est son séchage ultra rapide qu'il faudra donc maîtriser lors de l'impression.

### 2.2 *Les encres polymères*

Les encres formulées à base de polymères conducteurs sont en fort développement. Elles représentent une alternative intéressante aux encres pigmentaires à cause de leur faible coût, tout en sachant que leur conductivité reste actuellement médiocre en comparaison des encres à base de pigments métalliques.

Lors de ce travail deux types de polymères conducteurs en solution aqueuse ont été étudiés : un dérivé de la polyaniline et un dérivé du polythiophène.

L'encre à base de polyaniline est produite par la société finlandaise Panipol. Il s'agit du Panipol W, la polyaniline est sous sa forme de sel d'émeraldine protoné dans l'eau. La société Panipol

commercialise également des encres à base d'autres solvants organiques tels que le toluène, le xylène, la NMP (n-méthylpyrrolidone) ou le DMSO (diméthylsulfoxyde). Notre choix s'est porté sur une encre à solvant aqueux : elle a le grand avantage d'être respectueuse de l'environnement car elle possède très peu de COV (composés organiques volatiles dont les émissions sont réglementées). Cette solution a été développée pour des impressions en héliogravure ou en flexographie. Aucune modification n'est nécessaire pour imprimer.

La deuxième encre à base de polymère conducteur est commercialisée par la société Bayer AG. Il s'agit d'une émulsion aqueuse de poly(éthylène dioxythiophène) ou PEDOT stabilisé par un contre ion le poly(styrène sulphonate) ou PSS. Le polymère qui apporte la conduction est le PEDOT. Le nom commercial est Baytron P, il existe différentes déclinaisons en fonction de la viscosité et de la conductivité. Nous avons opté pour trois solutions : le Baytron P, le Baytron P HS et le Baytron P HC V4. Le principal inconvénient des ces solutions est leur tension superficielle très proche de celle de l'eau (71 mN/m); nous verrons ultérieurement qu'elle n'est pas adaptée aux impressions en héliogravure ou en flexographie.



## **Chapitre 2 :**

# **Surfaces et interfaces**

## Surfaces et interfaces

Dans cette partie nous développerons les méthodes utilisées pour caractériser la tension superficielle de nos échantillons en mode statique et en mode dynamique, ainsi que l'énergie de surface de nos supports d'impression. Dans un second temps nous présenterons l'appareil permettant d'accéder à la rugosité de surface des échantillons. Enfin les différents appareils permettant de mesurer les caractéristiques physiques des supports papiers utilisés seront détaillés.

### 1 Mesure de la tension superficielle

La détermination de la tension de surface d'une encre est une étape primordiale de la formulation. L'ajustement de ce paramètre va permettre d'obtenir un film sec plus ou moins homogène ; pour rappel, une encre va s'étaler correctement sur une surface si la valeur de sa tension superficielle est inférieure à l'énergie de surface du solide.

#### 1.1 Le tensiomètre

Le tensiomètre Krüss a été utilisé pour la mesure de la tension superficielle des liquides.

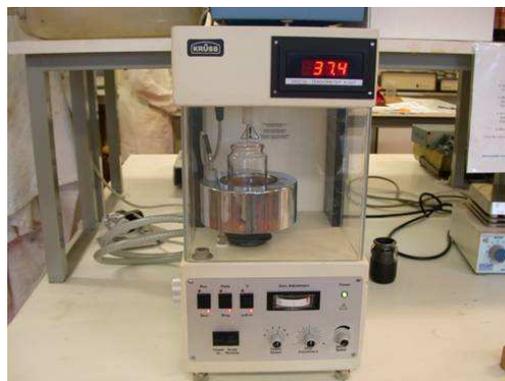


Figure (5-1) tensiomètre Krüss

La mesure est réalisée avec un anneau en platine de « Du Noüy » préalablement passé au rouge avant chaque essai. L'appareil détermine la force exercée sur l'anneau par le liquide lors de son arrachage à l'interface liquide/air. Le système étant en équilibre mécanique, cette force correspond au poids du liquide soulevé par l'anneau.

La tension superficielle  $\gamma$  est dérivée de la force maximale  $F_{\max}$  nécessaire pour tirer l'anneau à travers l'interface selon l'équation : 
$$\gamma = f \frac{F_{\max}}{4\pi R_a}$$

« f » est un facteur de correction qui dépend de la taille et de la forme de l'anneau. En particulier, f est une fonction du rapport du rayon de l'anneau à celui du fil,  $R_a / R_f$ , et du rapport  $R_a^3 / V$  où V est le volume du liquide tenu par le fil. Le facteur f a été déterminé expérimentalement par Harkins et Jordan en 1930.

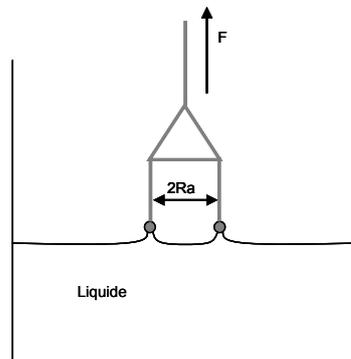


Figure (5-2) mesure de la tension superficielle d'un liquide par la méthode de l'anneau de Du Noüy.

## 2 Détermination des énergies de surface des solides

Deux appareils qui permettent de déterminer l'énergie de surface de solide ont été développés au laboratoire. En réalité, les deux appareils calculent par deux méthodes différentes l'angle de contact  $\theta$  que forme une goutte de liquide sur la surface du solide.

Il convient de définir préalablement la *longueur capillaire* :

Il existe une échelle de longueur  $\kappa^{-1}$  au-delà de laquelle la gravité devient importante. Cette longueur s'appelle la longueur capillaire. On l'exprime en comparant la pression de Laplace  $\gamma / \kappa^{-1}$  à la pression hydrostatique  $\rho g \kappa^{-1}$ , lorsque l'on plonge à une profondeur  $\kappa^{-1}$  dans un liquide de densité  $\rho$  soumis à un champ de gravité terrestre  $g = 9,8 \text{ m/s}^2$ . L'égalité de ces deux pressions définit la longueur capillaire :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$$

$\kappa^{-1}$  est en général de l'ordre de 2 millimètres (même pour le mercure, car  $\gamma$  et  $\rho$  y sont tous les deux grands). A des échelles de taille  $r < \kappa^{-1}$ , la gravité est négligeable : le liquide est comme en apesanteur et les effets capillaires sont dominants. Aux tailles  $r > \kappa^{-1}$ , on rentre dans des régimes dits « de gravité ».

## 2.1 La méthode par analyse d'image

Comme son nom l'indique, le volume de liquide déposé pour mesurer  $\theta$  est de l'ordre de la dizaine de microlitres ; nous pouvons faire l'approximation que la taille de la goutte est négligeable face à la longueur capillaire du liquide. Ce dispositif utilise un goniomètre relié à une caméra et à un système d'analyse d'image.

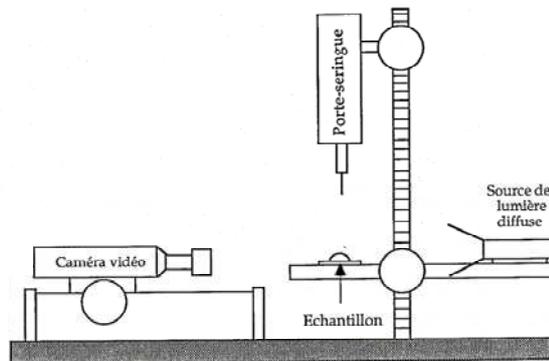


Figure (5-3) : schéma de la méthode de la petite goutte

Cette caméra rapide enregistre à 200 images par secondes l'évolution du point triple (interface entre liquide, solide et vapeur) ainsi que la hauteur de la goutte (figure (5-4)). L'angle de contact est calculé par l'équation de la tangente :

$$\tan \frac{\theta}{2} = \frac{2h}{D} \text{ (où } \theta \text{ est l'angle de contact, } h \text{ la hauteur mesurée de la goutte et } D \text{ la diamètre de la goutte).}$$

Cette formule est valide pour une portion de sphère, ce qui est le cas pour les gouttes de faible diamètre. Des phénomènes dynamiques rapides peuvent être étudiés, cela est sans nul doute l'un des principaux avantages de cette méthode.

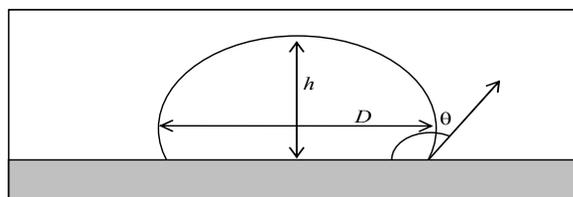


Figure (5-4) : caractéristiques dimensionnelles de la goutte

## 2.2 La méthode de la large goutte

Le second dispositif mesure l'angle de contact  $\theta$  par la méthode de Padday (Viallet. 1999). Le rayon de la goutte doit être dix fois plus important que la longueur capillaire du liquide, la goutte

prend alors la forme d'une galette. Nous faisons aussi l'hypothèse que la pression du liquide est uniforme sur le solide.

Ces deux conditions étant établies, la hauteur de la goutte est équivalente à son épaisseur critique (le coefficient de mouillage est équivalent à l'énergie induite par la pression hydrostatique). La hauteur de la goutte dans la zone centrale est déterminée par un système optique constitué d'une source laser et d'une photodiode. Les variations de hauteur de la surface du liquide peuvent être facilement détectées avec une précision de l'ordre du micron.

Nous pouvons ainsi déterminer l'angle de contact  $\theta$  par :  $\text{Sin}\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{h}{2\kappa^{-1}}$ .

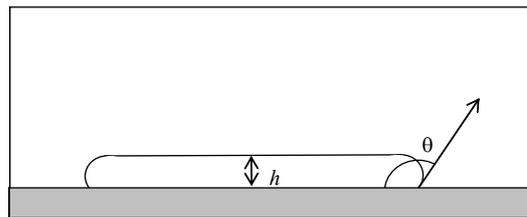


Figure (5-5) représentation de la large goutte

Grâce à la grande surface couverte par la goutte, cette méthode permet de moyennner les irrégularités de la surface, c'est le principal intérêt de cet appareil.

La figure (5-6) présente le dispositif qui a été élaboré au sein du laboratoire.

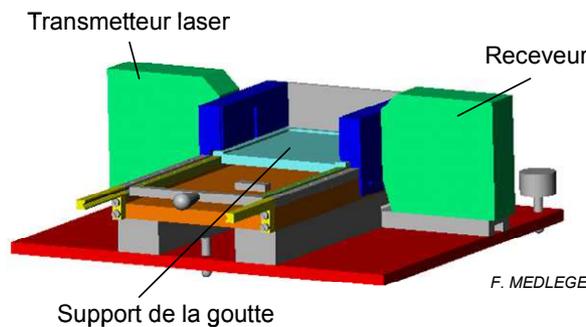


Figure (5-6) : dispositif utilisant la méthode de Padday

La combinaison des deux techniques permet d'obtenir des valeurs plus précises d'angle de contact entre les liquides de références utilisés et les surfaces étudiées.

Comme nous l'avons précisé dans l'étude bibliographique dans le chapitre « approches physico-chimiques et rhéologiques » nous avons utilisé l'approche d'Owens-Wendt pour calculer la partie dispersive et la partie polaire de l'énergie de surface de nos supports d'impression.

Pour rappel Owens et Wendt exprime le travail d'adhésion par la moyenne géométrique des composantes polaires et dispersives des énergies de surface des substances en contact :

$$W_{SL} = \gamma_L(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_L^d \cdot \gamma_S^d} + 2\sqrt{\gamma_L^p \gamma_S^p}$$

Nous avons utilisé pour cela une série de liquides dont les composantes dispersives et polaires de l'énergie de surface sont connues. Nous avons déposé ces liquides sous forme de gouttes par les deux méthodes présentées. Nous avons ensuite calculé l'angle de contact que formaient ces gouttes avec le support. Finalement nous avons résolu un système de n équations à n inconnues (n est le nombre de liquides utilisés, n>5) pour déterminer les composantes dispersives et polaires de l'énergie de surface des supports.

Le tableau (5-1) présente les liquides utilisés ainsi que les composantes polaire ( $\gamma_L^p$ ) et dispersive ( $\gamma_L^d$ ) de leur tension superficielle.

Liquides	$\gamma_L$	$\gamma_L^d$	$\gamma_L^p$
<b>Eau</b>	<b>72,8</b>	<b>21,08</b>	<b>51,72</b>
<b>Glycérol</b>	<b>64,0</b>	<b>34,00</b>	<b>30,00</b>
<b>Formamide</b>	<b>58,0</b>	<b>37,60</b>	<b>20,40</b>
<b>Diiodométhane</b>	<b>50,8</b>	<b>48,50</b>	<b>2,30</b>
<b>Ethylène glycol</b>	<b>48,0</b>	<b>29,00</b>	<b>19,00</b>
<b>Hexadécane</b>	<b>27,5</b>	<b>27,50</b>	<b>0,00</b>
<b>Bromonaphtalène</b>	<b>44,6</b>	<b>44,60</b>	<b>0,00</b>
<b>Tricrésil Phosphate</b>	<b>40,9</b>	<b>39,20</b>	<b>1,70</b>

Tableau (5-1) : tension superficielle des liquides utilisés

### 3 Profilométrie optique

Nous avons utilisé un profilomètre optique pour déterminer la rugosité des supports. Cet appareil est un Altisurf 500 de la société Altimet.

Il s'agit d'un dispositif de micro-stratigraphie optique fonctionnant sur le principe de l'imagerie confocale à profondeur de champ étendue codée chromatiquement. Il permet la détection et la localisation simultanées et en un instant donné d'une ou de plusieurs interfaces situées à l'intérieur d'un objet et caractérisées par leur saut d'indice de réfraction complexes respectifs..

Le dispositif opto-électrique comprend quatre éléments fondamentaux :

- une sonde optique,
- un boîtier commun à l'éclairage et à la détection,
- un système intégré à entrées / sorties sur fibre optique,
- des moyens électroniques et informatiques de traitement.

La sonde optique est composée d'une lentille dont le chromatisme axial connu code l'espace de mesure verticalement selon un segment de droite correspondant à sa "profondeur de champ". Un spot de 1  $\mu\text{m}$  de diamètre se forme à l'endroit analysé. La distance de focalisation est de 5 mm.

Le boîtier commun à l'éclairage et à la détection comprend :

- une source polychromatique à spectre continu,
- un dispositif d'analyse spectrale du flux réfléchi ou rétrodiffusé par la(les) interface(s) située(s) dans la profondeur du champ de codage,
- un détecteur photoélectrique linéaire multiélément permettant la détermination simultanée des positions des interfaces, chacune étant caractérisée par la longueur d'onde centrale du pic qui lui est associé sur le signal analogique issu du détecteur.

Des moyens électroniques permettent d'acquérir et d'enregistrer les signaux optiques et d'en extraire en temps réel les informations recherchées au moyen d'un système informatique situé en aval.

L'acquisition des signaux permettant de restituer la topographie de la surface se fait point par point, par une succession de profils. L'échantillon à analyser se déplace devant la sonde optique fixe. Le déplacement de l'échantillon est réalisé grâce aux tables de déplacement x,y, actionnées par des moteurs pas à pas.

Le capteur ne travaille pas en continu, mais en relevant un nombre de points par seconde. Il est possible de faire varier la fréquence d'acquisition (1000, 300, 100, 30 Hz). Cela permet de s'adapter à la nature du matériau et à ses propriétés de réflexion. Ainsi, l'intensité lumineuse captée par la sonde pour être analysée doit être entre 5 et 95% de l'intensité de la lumière envoyée. Plus la quantité de lumière renvoyée sera importante, plus la fréquence d'acquisition va pouvoir être élevée. Finalement, il faut aussi ajuster la vitesse d'acquisition, le pas et la fréquence d'acquisition pour être synchronisé.

La station de travail est présentée par la figure (5-7)

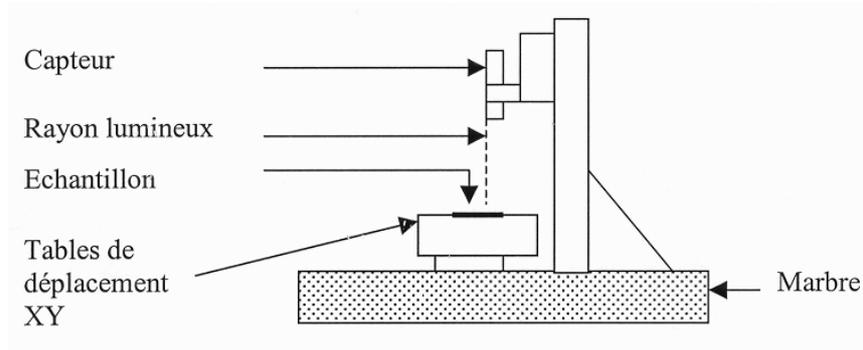


Figure (5-7) : schéma de la station de travail Altisurf 500

Pour étudier ces profils de surface, quatorze paramètres, très clairement définis, ont été mis en place dans les années 1990, en Grande Bretagne. Ces paramètres de profil sont classés en trois catégories :

- les *paramètres d'amplitude*, qui renseignent sur les hauteurs et profondeurs (saillies et creux) du profil, ainsi que sur les écarts moyens, l'asymétrie, l'aplatissement, etc.,
- le *paramètre d'espacement*, qui correspond à la largeur moyenne des éléments du profil,
- les *paramètres hybrides*, qui concernent la pente quadratique moyenne du profil évalué, le taux de longueur portante, la différence de hauteur de coupe, le taux de longueur portante relatif

Quatre de ces paramètres tridimensionnels sont réellement intéressants et suffisent dans notre étude. Ce sont quatre paramètres d'amplitude.

### 3.1 Ecart moyen arithmétique

L'écart moyen arithmétique du profil évalué  $Ra$  est l'écart de rugosité moyen des ordonnées  $Z(x)$  par rapport à une ligne de base et à l'intérieur d'une longueur de base  $l$ .

$$Ra = \frac{1}{l} \int_0^l |Z(x)| dx$$

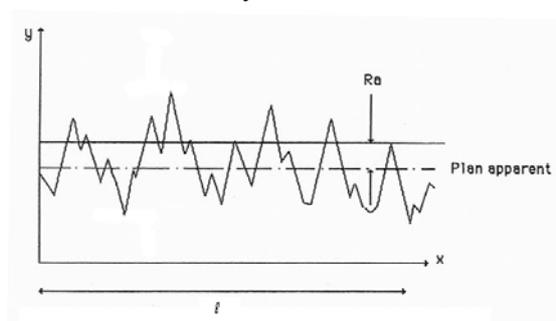


Figure (5-8) : représentation de Ra

Lorsque la rugosité est évaluée sur toute une surface, et non plus sur une longueur, l'intégration se fait sur toute la surface et cette rugosité est notée Sa.

### 3.2 Profondeur moyenne de rugosité

La profondeur moyenne de rugosité du profil Rz correspond à la moyenne des profondeurs de rugosité maximales individuelles de cinq segments d'évaluation consécutifs de longueur  $\ell = L/5$ . La rugosité maximale correspond à la somme de la plus grande hauteur de saillie et de la plus grande profondeur de creux du profil.

$$Rz = \frac{1}{5} \times \sum_{i=1}^5 (Rzi)$$

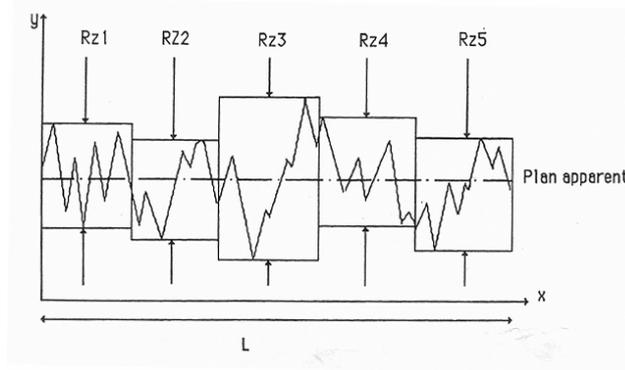


Figure (5-9) : représentation de Rz

Comme pour Ra, la profondeur moyenne de rugosité peut être calculée sur une surface, elle sera notée Sz.

### 3.3 Facteur d'asymétrie

Le facteur d'asymétrie du profil évalué Rsk (ou skewness) est le quotient de la moyenne des cubes des valeurs des ordonnées Z(x) par le cube de l'écart moyen quadratique du profil Rq à l'intérieur de la ligne de base.

$$Rsk = \frac{1}{Rq^3} \left[ \frac{1}{lr} \int_0^{lr} Z^3(x) dx \right]$$

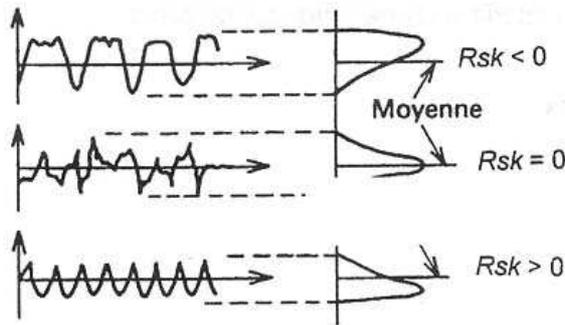


Figure (5-10) : représentation du skewness

En fait, le paramètre  $R_{sk}$  traduit l'asymétrie de la distribution d'amplitude, c'est-à-dire qu'il renseigne sur le fait que la surface présente plutôt des pics ou des vallées et donc que la matière se trouve plutôt « au-dessus » ou « en dessous » de la hauteur moyenne de la surface.

Lorsque ce facteur est négatif, la matière est majoritairement supérieure au plan moyen et la surface comprend donc un maximum de plateaux et quelques vallées. En revanche, lorsque ce facteur est positif, elle est plutôt constituée de vallées et de quelques pics.



Figure (5-11) : représentation du profil  $R_{sk}$

### 3.4 Facteur d'aplatissement

Le facteur d'aplatissement du profil évalué  $R_{ku}$  (ou Kurtosis), est le quotient de la moyenne des valeurs à la puissance 4 des ordonnées  $Z(x)$  par la valeur à la puissance 4 de l'écart moyen quadratique du profil ( $R_q$ ) à l'intérieur d'une longueur de base.

$$R_{ku} = \frac{1}{R_q^4} \left[ \frac{1}{lr} \int_0^l Z^4(x) dx \right]$$

En fait,  $R_{ku}$  représente l'aplatissement de la courbe de distribution d'amplitude. La pratique a permis de donner une valeur de comparaison égale à trois, qui correspond à une distribution gaussienne. Lorsque ce facteur excède trois, la distribution est plus proche du plan moyen, et s'il est inférieur à cette valeur, la distribution est diffuse.

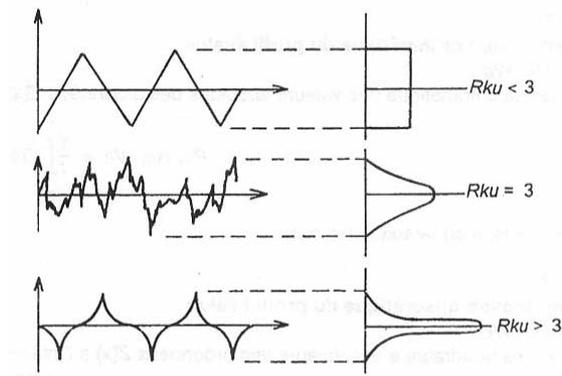


Figure (5-12) : représentation du Kurtosis

En dessous de trois, le profil sera dit plat et au dessus il sera qualifié de profil en creux et en pics.



## 4 Mesures optique en 3D

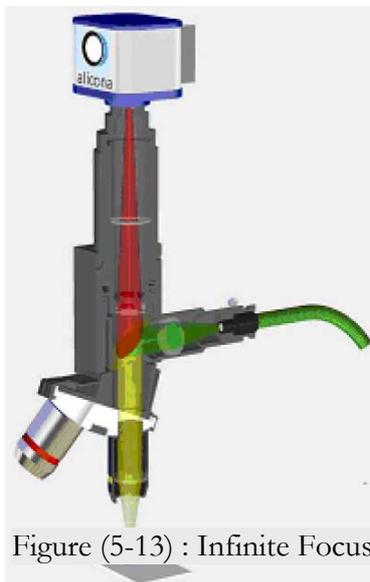


Figure (5-13) : Infinite Focus

Nous avons pu réaliser une série de mesure avec l'Infinite Focus de la société Alicona. Cet appareil (figure (5-13) et (5-14)) présente une représentation en 3 dimensions des surfaces étudiées. Le composant principal de cet instrument de métrologie est une optique de précision constitué de différents systèmes de lentilles. Il peut être équipé avec différents objectifs permettant des mesures avec plusieurs résolutions.

Un miroir dédouble le faisceau d'une source lumineuse blanche, la lumière émergente est insérée dans le chemin optique du système (vert et jaune), elle est focalisée sur le spécimen par l'intermédiaire de l'objectif. Selon la topographie du spécimen, la lumière est réfléchiée dans plusieurs directions dès qu'elle le frappe. Tous les rayons émergents du spécimen et frappant l'objectif sont captés par le système optique et recueillis par une sonde sensible à la

lumière. En raison de la petite profondeur de champ des objectifs seules de petites régions de l'objet se reflètent.

Pour permettre une détection complète de la surface sur toute la profondeur du champ, l'optique de précision peut se déplacer verticalement le long de l'axe optique. Une sonde capture une série de données en 2D pendant ce procédé de balayage. Ceci signifie que chaque région de l'objet est brusquement focalisée. Tous les paramètres de sonde sont optimisés à chaque position verticale selon les propriétés réfléchissantes de la surface. Après le procédé de balayage, les données en 2D

sont évaluées pour produire de l'information en 3D ainsi qu'une image sur toute la profondeur de champ. Un des principaux attraits du système est qu'il fournit non seulement l'information topographique mais également une image optique en couleur de la surface.



Figure (5-14) : photographie du système Infinite Focus de la société Alicona

## 5 Mesures des caractéristiques physiques des papiers.

Différents paramètres physiques pourront être déterminés pour caractériser chaque papier : le lissé, la rugosité, et la perméabilité nous renseignent particulièrement sur l'état de la surface des supports. Cette étape est primordiale pour compléter l'étude des supports vierges, nous pourrons ainsi évaluer l'interaction encre/support et émettre des hypothèses sur les papiers les mieux adaptés aux impressions pour la microélectronique.

### 5.1 *Le lissé Bekk*

Le Lissé BEKK est le temps nécessaire à l'écoulement de  $10 \text{ cm}^3$  d'air, de l'atmosphère ambiante, sous une dépression en moyenne de 370 mm de mercure et une pression d'épreuve de  $10 \text{ N/m}^2$  entre la surface du papier (ou du carton) et une surface de verre parfaitement polie de  $10 \text{ cm}^2$  (norme NF Q 03-012). L'indice de lissé Bekk s'exprime en secondes. Les valeurs supérieures ou égales à 100 s sont arrondies à la seconde. Les valeurs inférieures à 100 s sont arrondies au dixième de seconde.

#### *Principe de la mesure*

La dépression créée est initialement de 50.6 kPa (38 cm de Hg). En appliquant cette dépression au trou central de la plaque de verre, l'air atmosphérique est aspiré entre le papier et la plaque de verre.

Le vide d'origine de 50.6 kPa diminue donc progressivement et on mesure, en secondes, le temps au bout duquel il atteint la valeur de 48 kPa (36 cm de Hg). Ceci correspond au passage de 10 cm<sup>3</sup> d'air.

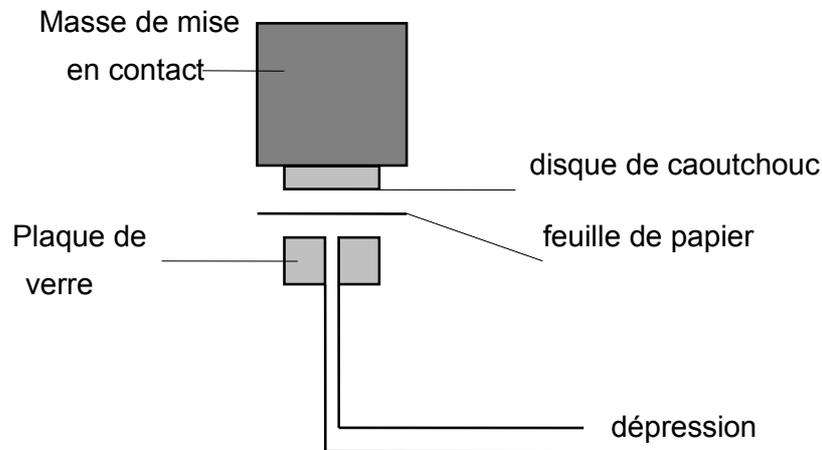


Figure (5-15) représentation de l'appareil mesurant le lissé Bekk

## 5.2 La rugosité :

Des mesures de rugosité ont été réalisées sur deux appareils :

### 5.2.1 - La rugosité Bendtsen

C'est le débit d'air qui s'échappe, à une pression constante, entre une couronne rectifiée et une éprouvette de papier posée sur une plaque de verre. Elle s'exprime en unités Bendtsen.

L'échantillon de papier est posé sur une plaque de verre polie. L'ensemble papier - verre est surmonté du palpeur de l'appareil dont la partie utile est un anneau calibré en contact avec la surface de papier. L'air arrive au centre du palpeur et s'échappe entre l'anneau et la feuille; son débit est mesuré en continu. Il est exprimé en cm<sup>3</sup>/min et correspond à la mesure de rugosité.

L'air arrive sur le papier à pression constante après passage à travers un manostat : la pression est de 1.47 kPa. La pression exercée par l'anneau sur le papier est de (98,1 kPa) 1 kg.cm<sup>-2</sup>. L'épaisseur du ruban d'acier formant l'anneau est de 0.150 mm et sa longueur est de 100 mm (ce qui correspond à une surface de contact pour la fuite d'air de 15 mm<sup>2</sup>).

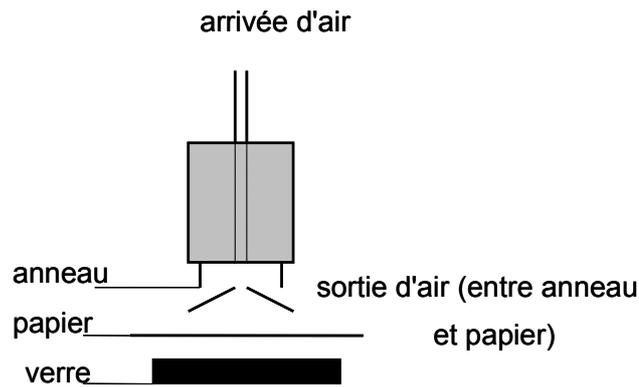


Figure (5-16) représentation de l'appareil Bendtsen

### 5.2.2 - La rugosité PPS (Parker Print Surf)

Elle s'obtient par la mesure de la fuite d'un air basse pression entre la surface de l'échantillon et le bord de l'anneau de garde de la zone de mesure. Elle est étalonnée en profondeur moyenne de creux en  $\mu\text{m}$ .

La lecture sur les rotamètres donne directement une mesure de la profondeur moyenne de creux en  $\mu\text{m}$  :  $h(\mu\text{m}) = k\sqrt[3]{Q}$  où Q représente le débit d'air.

Deux pressions de serrage du support contre la tête de lecture peuvent être utilisées (10 et 20  $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

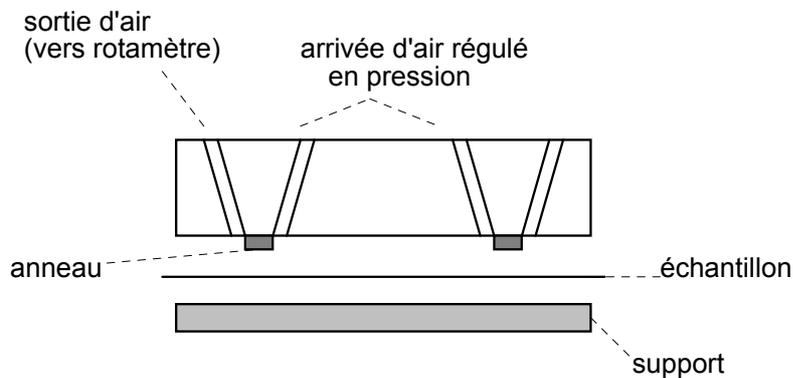


Figure (5-17) : représentation de l'appareil Parker Print Surf

### 5.3 La perméabilité

La perméabilité à l'air du papier est l'aptitude du papier à se laisser traverser par l'air. Elle se détermine, en mesurant le volume d'air traversant une surface donnée, sous l'influence d'une différence de pression donnée pendant un temps donné. La perméabilité à l'air est exprimée en  $\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{Pa}\cdot\text{s}$  (norme NF Q 03-076). La perméabilité Bendtsen s'exprime en  $\text{cm}^3/\text{min}$ .

## 6 Mesures rhéologiques

Nous avons réalisés essentiellement deux types de caractérisations rhéologiques sur les encres et émulsions : des mesures en écoulement et des mesures de viscoélasticité linéaire.

### 6.1 Comportement en écoulement

Le comportement en écoulement des encres étudiées est déterminé à l'aide d'un rhéomètre cône/plan « Carri-Med » à contrainte imposée CSL<sup>2</sup> 500 du fabricant TA Instruments, utilisé en mode « écoulement ».

L'échantillon est placé sur un plan régulé en température par effet Peltier (précision  $\pm 0.1$  °C) qui monte pour se positionner à un entrefer donné d'un cône auquel on impose un couple.

La plage de température peut aller de 0°C à 60 °C. Le cône en tournant impose une certaine contrainte au matériau qui répond avec un gradient de vitesse qui est mesuré.

La viscosité correspond alors au rapport entre la contrainte imposée  $\tau$  et le gradient mesuré  $\sigma$  :

$$\text{avec } \gamma = \Omega / \theta \text{ et } \tau = (3M) / (2\pi R^3)$$

$\Omega$ : vitesse de rotation,  $\theta$  : angle du cône, M: couple, R: rayon

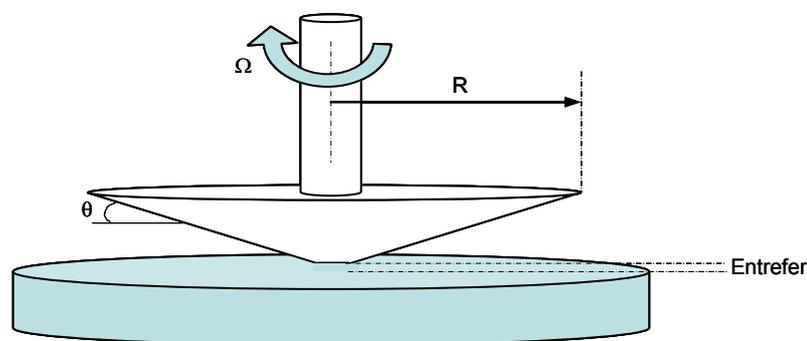


Figure (5-18) : principe de mesure du rhéomètre cône-plan Carrimed

Différentes géométries de cône sont disponibles en fonction de la structure et de la viscosité de l'encre à étudier.

La contrainte qui peut être imposée ainsi que les gradients de vitesse qui en résultent dépendent du cône utilisé et donc de la viscosité de l'échantillon étudié. La viscosité est également dépendante de la température de l'essai. La plage de gradients de vitesse accessible avec notre appareil est de  $10^{-6}$  à  $5000 \text{ s}^{-1}$ . Dans le cas de nos produits qui ont été caractérisés à 25° C, les gradients de vitesse atteints sont de plusieurs dizaines de  $\text{s}^{-1}$ .

Il est à noter que les gradients de vitesse obtenus restent faibles devant ceux atteints sur une presse d'impression.

Pour réaliser les mesures, les échantillons sont laissés 2 minutes à la température de l'essai ; puis une montée de la contrainte de 0 à la valeur maximale choisie est appliquée pendant 10 minutes.

## **Chapitre 3 :**

# **Mesures électriques**

## Mesures électriques

La finalité de ce travail est le dépôt par différentes techniques d'impression d'encre ayant des caractéristiques de conduction. Il apparaît donc primordial de correctement mesurer les propriétés électriques des impressions. Pour ce faire, nous avons utilisé deux types d'appareillage : un système de mesure de résistance composé de deux électrodes qui a été développé durant la thèse et un appareillage 4 pointes qui détermine une résistance de surface.

### 1 Système deux pointes

Nous avons réalisé un système de mesure de résistance très simple qui permet d'avoir une mesure rapide. Ce système est composé de deux parties distinctes : un multimètre Fluke 45 qui permet de donner une valeur de résistance et un boîtier que nous avons conçu qui est en contact avec le support à étudier par l'intermédiaire de deux pointes d'aiguilles.

La figure (6-1) présente une photographie du multimètre Fluke 45.



Figure (6-1) : photographie du Fluke 45

Le boîtier contenant les électrodes est en plexiglas (figure (6-2).), ce qui permet d'assurer un placement de bonne qualité sur les échantillons à mesurer. Les électrodes dépassent légèrement du boîtier ; un ressort touche leur extrémité afin d'appliquer la même pression sur les échantillons.

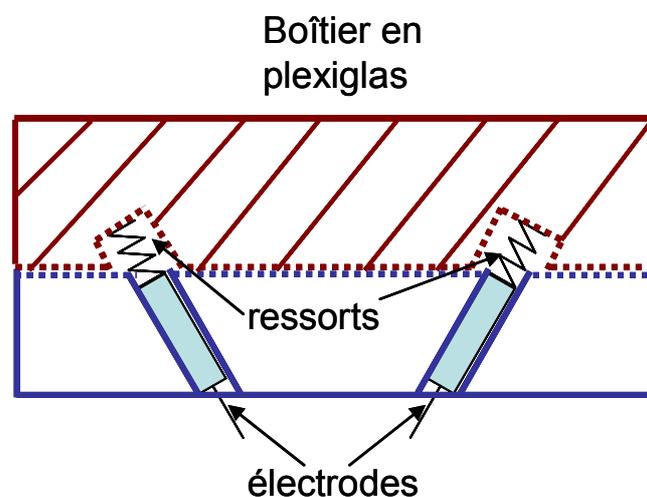


Figure (6-2) : schéma du dispositif 2 pointes.

La figure (6-3) présente une photographie du dispositif, plus particulièrement les électrodes.

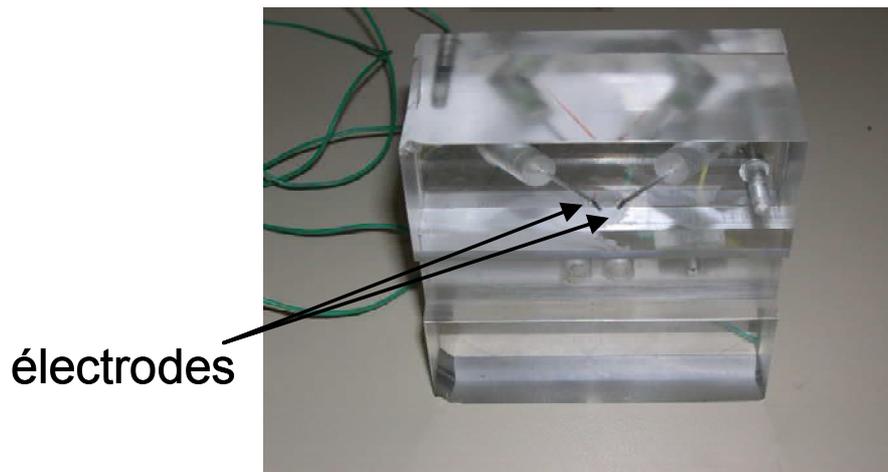


Figure (6-3) : photographie du dispositif à deux électrodes

## 2 Le dispositif à 4 pointes

Les mesures de résistances et de conductivités sont réalisées la plupart de temps avec un dispositif comportant 4 électrodes. Une source de courant est appliquée aux électrodes externes, un voltmètre récupère une tension aux bornes des électrodes internes (figure (6-4)).

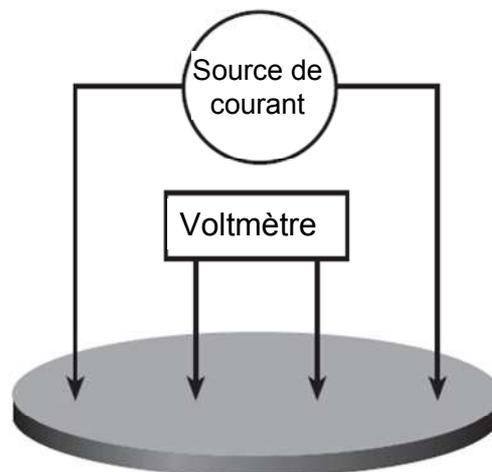


Figure (6-4) : Schéma d'un dispositif 4 pointes

Nous avons pu utiliser un dispositif 4 pointes Jandel (Universal Probe) couplé à un générateur de courant Jandel RM3 qui fournit une gamme de courant allant de 10 nA à 99 mA. Les résistances mesurées sont exprimées en Ohm, elles sont notées  $R_{\square}$ . C'est la mesure de la résistance de la surface formée par les électrodes : la surface grise sur la figure (6-4)

La figure (6-5) présente une photographie du dispositif.



(a)

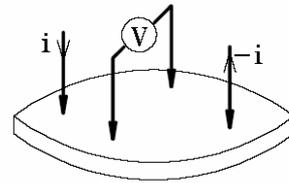
(b)

Figure (6-5) : photographies du dispositif 4 pointes (a) et du générateur de courant (b).

Il est nécessaire de donner quelques précisions en ce qui concerne la détermination du rapport  $V/I$  en fonction de la configuration du système ( $V$  étant la tension mesurée aux bornes des électrodes internes du système,  $I$  étant la source de courant appliquée aux bornes des électrodes externes).

Si nous prenons l'exemple d'une couche mince d'épaisseur  $e$  négligeable devant les autres dimensions caractéristiques (espacement entre les électrodes) et de résistivité  $\rho$ , nous pouvons construire un modèle bidimensionnel de la conduction :

$$\frac{V}{I} = K \cdot \frac{\rho}{e} = K \cdot R_{\square}$$

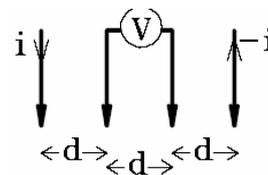


$K$  est un coefficient sans dimension caractéristique de la géométrie 2D (forme des contours, position des contacts).

Le rapport  $\frac{\rho}{e}$  caractérise la couche, il est noté  $R_{\square}$  (en Ohms).

Le coefficient  $K$  peut être calculé analytiquement dans quelques cas particuliers très simples, par exemple pour 4 pointes alignées équidistantes sur une couche sans limites (infinie) :

$$K = \frac{\text{Ln}(2)}{\pi}$$



**TROISIEME PARTIE :**

**RESULTATS ET DISCUSSIONS**



# **Chapitre 1 :**

## **Etude de la surface**

# Etude de la surface

Dans ce chapitre nous allons développer l'étude réalisée sur les surfaces d'impression.

## 1 Caractérisations des supports

Il est primordial de caractériser les surfaces qui vont recevoir l'encre afin de pouvoir prédire une bonne mouillabilité et une bonne adhésion des encres. Dans l'optique de la réalisation industrielle de composants électroniques, deux types de supports ont été utilisés : des supports plastiques (fermés et de faible rugosité) ainsi que des supports papiers possédant une porosité et une rugosité qui participent à l'accroche de l'encre. Une étude portant sur la mesure de l'énergie de surface du support ainsi que sur la rugosité et la porosité a été menée sur les deux types de supports. Des tests plus spécifiques sur les caractéristiques physiques des supports papiers ont également été réalisés.

### 1.1 *Rôle du support*

Le choix du support lors de la mise au point du procédé d'impression ne doit pas être négligé. Il doit être souple et doit présenter une bonne stabilité dimensionnelle. Il doit également pouvoir résister le cas échéant à des pressions importantes. Il convient de tenir compte aussi de l'état de sa surface. Classiquement, le support, bien souvent du papier, est plus ou moins poreux, permettant ainsi à l'encre de pénétrer partiellement dans le matériau et par là même de s'accrocher. De plus, le véhicule de l'encre, qui pénètre dans le papier, permet un séchage en surface des pigments. Dans le cas des supports complètement fermés, typiquement les supports plastiques, une bonne mouillabilité aux encres d'impression est nécessaire. Une bonne mouillabilité est obtenue lorsque la tension superficielle du liquide est inférieure à l'énergie de surface du solide. Enfin, dans le cadre de la réalisation de composants électroniques, pour ne pas interagir avec les matériaux déposés, le support doit être isolant et neutre d'un point de vue électrique.

### 1.2 *Les supports papiers*

Le papier est le support classique utilisé dans l'imprimerie. Il s'agit d'un matériau complexe que les ingénieurs papetiers sont capables d'adapter en fonction de la technologie d'impression utilisée, mais aussi en fonction du rendu de l'impression attendue. Les papiers possèdent une plus ou moins grande perméabilité, porosité, et rugosité à la fois permettent aux encres de pénétrer et de présenter une bonne adhésion. Il existe une multitude de papiers plus ou moins fermés par calandrage, couchés ou non.

### 1.2.1 - Les tests physiques

Pour des applications en électronique imprimée, la rugosité de surface ou le lissé ainsi que la perméabilité des papiers sont des paramètres physiques primordiaux. En effet pour obtenir une conduction optimale il est nécessaire d'avoir une couche d'encre très homogène ; le papier doit donc posséder une faible rugosité afin d'obtenir une épaisseur d'encre constante. Cependant, l'utilisation d'encre coldset ou de solutions à base de solvant aqueux nécessitent un séchage par infiltration du solvant, la perméabilité des papiers jouera un rôle important dans la formation de la couche d'encre sèche. Par contre, la fraction d'encre qui pénètre dans les pores ne participe pas à la conduction, les pores sont donc nécessaires pour laisser passer le véhicule de l'encre mais ils doivent être de faible diamètre pour éviter la trop grande infiltration des matériaux actifs.

Six différents supports papiers ont été étudiés :

Un papier couché brillant calandré (1), un papier calandré semi-mat (2), un bristol (3) et trois papiers spécifiques pour le jet d'encre (qualité photo : 4, papier glacé : 5 et papier photo : 6).

Les résultats des tests physiques classiques réalisés sur les différents supports papiers sont présentés dans le tableau (7-1).

Papiers	Brillant	Semi-mat	Bristol	Qualité photo	Glossy paper	Photo paper
n° de référence	1	2	3	4	5	6
Grammage (g/m <sup>2</sup> )	117	137	177	102	141	194
Epaisseur (µm)	91	121	174	120	170	150
Perméabilité (cm <sup>3</sup> /min)	tend vers 0	tend vers 0	210	35	239	200
Lissé BEKK (sec)	1211	120	64	21	76	44
Rugosité Bendtzen (cm <sup>3</sup> /min)	27	59	85	196	41	37
Rugosité PPS (µm)	1	2	4	5,5	1,5	1,5

Tableau (7-1) caractérisation des six papiers utilisés

Les résultats obtenus pourront être corrélés avec les tests électriques réalisés sur chaque échantillon.

Afin de mieux visualiser les résultats obtenus, nous les avons représenté graphiquement :

La figure (7-1) présente les résultats de l'état de surface des supports,

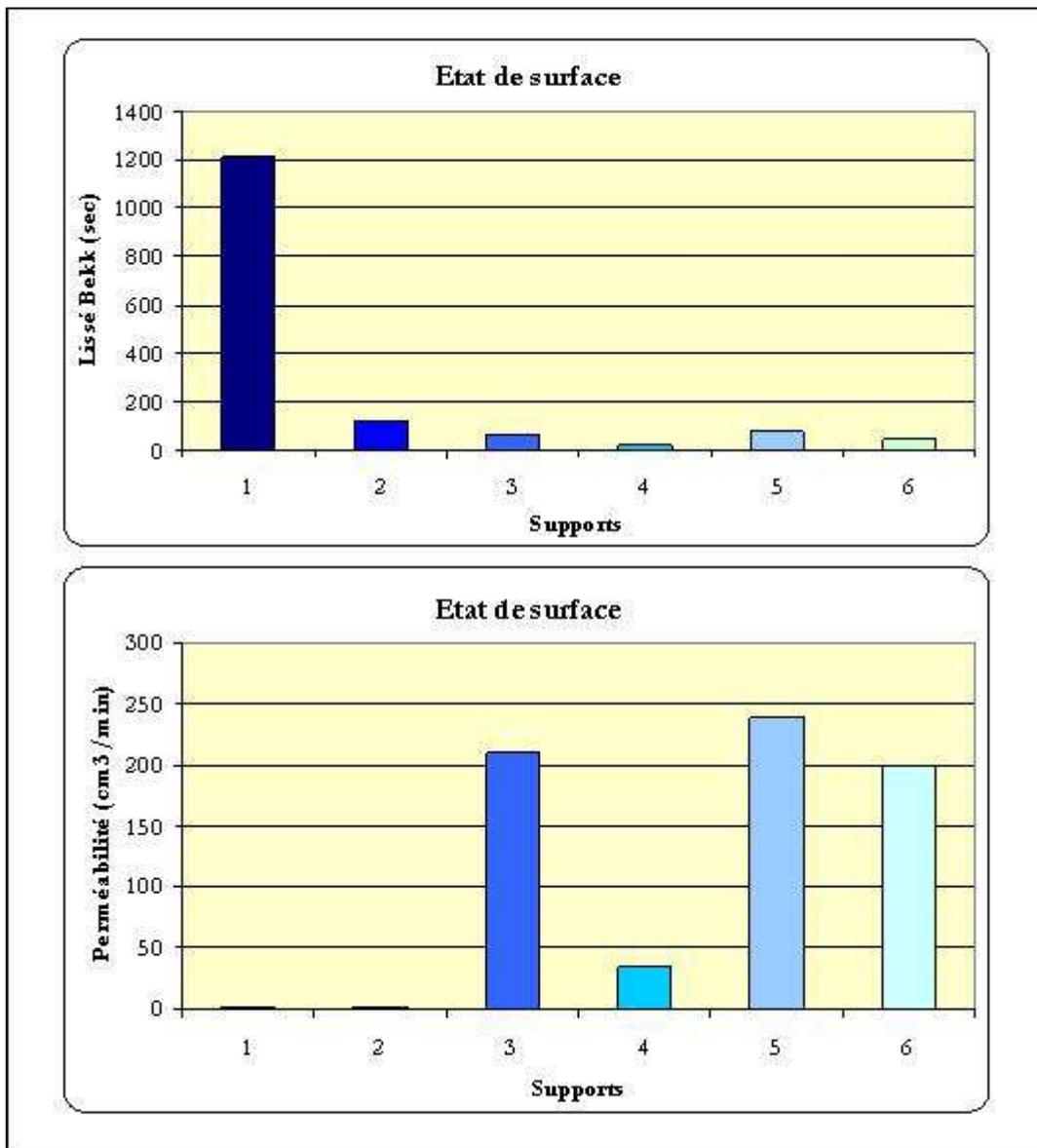


Figure (7-1) représentation de la perméabilité et du lissé BEKK des supports papiers

Le test du lissé Bekk nous renseigne sur l'état de surface d'un papier : une valeur élevée traduit une surface très lisse. Le test de perméabilité permet d'identifier la capacité du support à se laisser pénétrer par le véhicule de l'encre.

Le papier 1 qui est un papier brillant possède donc une forte valeur de lissé Bekk.

Le papier 2 est un papier semi-mat qui a été calandré, sa valeur de lissé Bekk supérieure à 100 secondes est à corrélérer avec une valeur de perméabilité qui tend vers 0. Les papiers 1 et 2 sont donc des papiers très « fermés ».

Le papier bristol (3), avec une forte perméabilité et des valeurs de lissé relativement faible, possède des caractéristiques pouvant répondre au cahier des charges de l'électronique imprimée.

Les papiers spéciaux pour l'impression jet d'encre possèdent une microporosité de surface pour éviter le rebond des gouttelettes lors de leur impact sur le support. La couche de ces papiers a une structure complexe.

Le papier 4 possède la valeur de lissé la plus basse tout en ayant une valeur de perméabilité faible ; au premier abord, ce support ne possède pas de bonnes caractéristiques pour le dépôt de motifs conducteurs. Les tests de rugosités compléteront cette analyse.

Les papiers 5 et 6 ont des valeurs de lissé faibles et possèdent une perméabilité élevée ; l'impression d'encre conductrice devrait fournir des résultats de bonnes qualités sur ces supports.

La figure (7-2) présente les résultats des rugosités des supports.

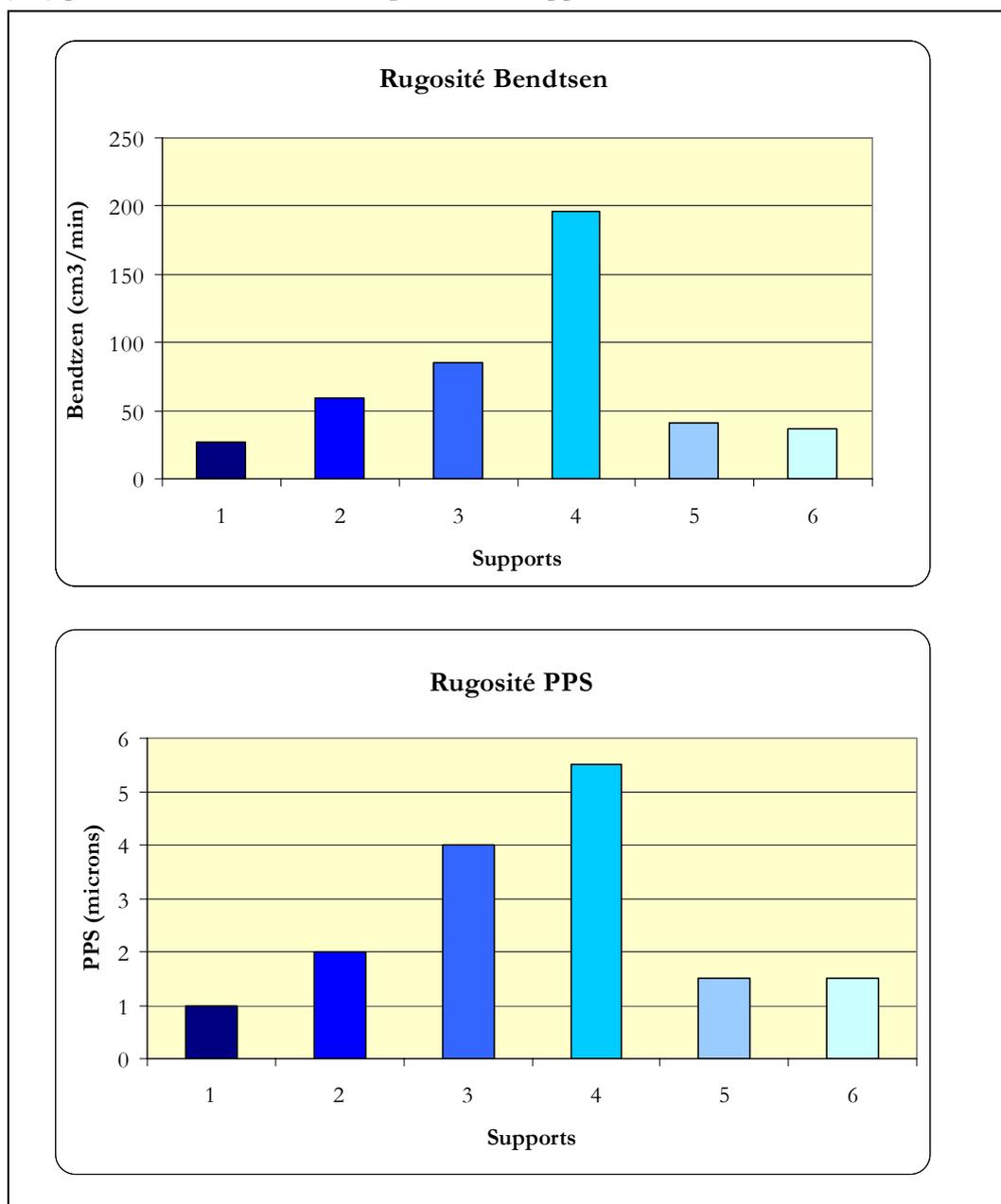


Figure (7-2) représentation des rugosités des différents supports.

Ces deux tests de rugosité qui sont basés sur la mesure du débit de fuite d'air sont bien concordants pour les différents papiers. Les papiers 1, 2, 5 et 6 possèdent des rugosités les plus faibles.

La rugosité du papier 4 est comparativement plus élevée, elle confirme les hypothèses émises lors de l'étude de la perméabilité et du lissé.

Les valeurs mesurées pour le papier 3 laissent présager une conduction moyenne des films d'encre. Pour rappel, une rugosité élevée du support encré implique qu'une certaine quantité d'encre est immobilisé et donc ne participe pas à la conduction électrique. Il y a une discontinuité dans la couche inférieure du film d'encre et donc une perte de conductivité.

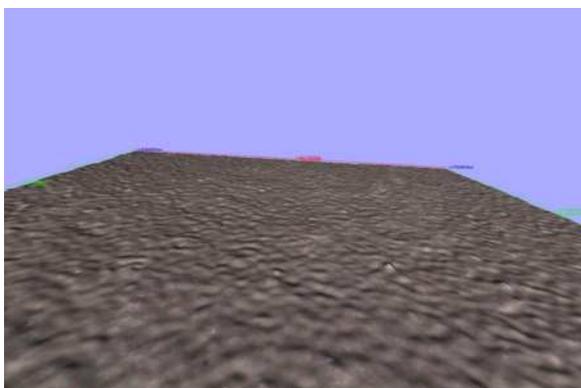
Les tests électriques permettront de confirmer les hypothèses émises lors de l'étude des supports.

### ***1.2.2 - Représentation en 3D des surfaces avec l'Alicona***

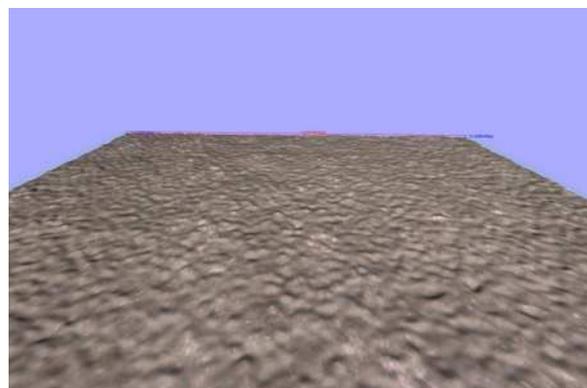
Nous avons pu réaliser une série de mesure des papiers utilisés lors de cette étude à l'aide de l'Infinite Focus de la société Alicona. Cet appareil permet la représentation optique de surface en 3D et par là nous permet de valider nos mesures de rugosité. Une présentation plus détaillée a été faite dans le chapitre traitant des surfaces et des interfaces dans la partie matériel et méthodes.

Nous avons pu réaliser des tests à l'aide de cet appareil afin de déterminer la rugosité de nos supports papiers. Une des limites de cet instrument semble être les supports possédant une couche de vernis superficielle, typiquement les papiers spécifiques pour l'impression jet d'encre.

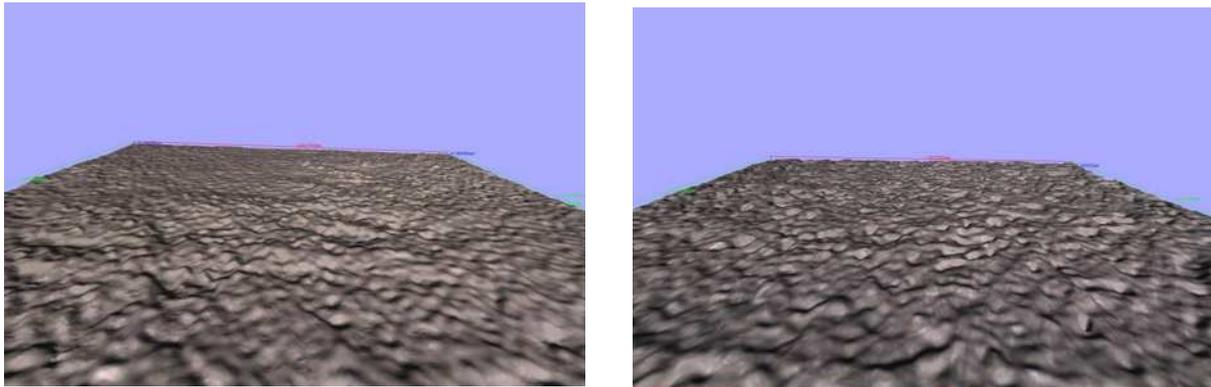
La figure (7-3) présente des photographies en 3D des supports papiers 1, 2, 3 et 4. Elle donne une première approche quand à la grande différence de rugosité des supports étudiés.



(a)



(b)



(c)

(d)

Figure (7-3) : photographies des différents papiers étudiés.

(a) : papier 1, (b) papier 2, (c) papier 3 et (d) papier 4

Les mesures de rugosité déterminées par les tests PPS et Bendtzen sont concordantes avec les images réalisées par l'Infinite Focus. Les papiers 5 et 6 n'ont pas été mesurés.

### 1.3 Les supports plastiques

Les supports plastiques sont couramment employés pour réaliser des composants électroniques organiques. Leur grande stabilité dimensionnelle aux fluctuations thermiques et hygroscopiques en font des candidats de premiers choix pour imprimer des matériaux organiques actifs tels que les encres conductrices. La littérature nous propose une diversité de support : les différents types de polyéthylène téréphtalate (PET), le polyimide (PI), le polyéthylène naphthalate (PEN), le polychlorure de vinyle (PVC). Notre choix s'est porté sur le PET et le PBT (polybutylène téréphtalate).

Le tableau (2) récapitule les principales caractéristiques des fabricants pour les 4 supports étudiés :

	<b>Société</b>	<b>Epaisseur (µm)</b>	<b>Dimensions (mm)</b>	<b>Particularités</b>
<b>PET1</b>	Imagedata (6EP106)	100	A4	Impression laser Pré traité en surface
<b>PET2</b>	Imagedata	100	A4	Impression jet d'encre
<b>PET3</b>	Goodfellow	75	300*300	Orienté biaxialement
<b>PBT</b>	Fournit par le CEA	75	1220*200	Une face mate Une face brillante

Tableau (2) caractéristiques des supports plastiques.

### 1.3.1 - Détermination de l'énergie de surface des supports

Plusieurs approches théoriques distinguent dans l'expression de l'énergie de surface deux composantes, l'une dispersive, l'autre polaire. Ces deux composantes ont des rôles physiques bien déterminés : la partie dispersive est liée à l'étalement et la partie polaire à l'adhésion.

L'étude de l'énergie de surface des supports a été réalisée à l'aide de deux techniques basées soit sur les forces capillaires (méthode dite de la petite goutte) soit sur les forces de gravité (méthode dite de la large goutte) afin de déterminer les caractéristiques d'adhésion de nos matériaux.

Pour rappel nous avons déposé une série de liquides (au moins cinq) dont les composantes dispersives et polaires sont connues. La mesure des angles de contact que forment ces liquides sur les supports à caractériser permet de déterminer les deux composantes de l'énergie de surface à l'aide de l'expression développée par Owens et Wendt :

$$W_{SL} = \gamma_L (1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_L^d \cdot \gamma_S^d} + 2\sqrt{\gamma_L^p \cdot \gamma_S^p}$$

Le tableau (3) présente les résultats obtenus avec la technique basée sur les forces capillaires, il donne les composantes dispersives et polaires de l'énergie de surface des différents supports :

	$\gamma_d$ (mN/m)	$\gamma_p$ (mN/m)	$\gamma$ (mN/m)	$\gamma$ référence (mN/m)
<b>PET1</b>	39,9	3,71	43,61	43
<b>PET2</b>	25,14	3,03	28,17	43
<b>PET3</b>	39,3	6,5	45,8	43
<b>PBT</b>	37,2	4,2	41,4	35 – 38

Tableau (3) énergies de surface des supports issues de la technique de « la petite goutte ».

Les valeurs des énergies de surface des supports calculées selon l'approche d'Owens-Wendt issues des angles de contact mesurés par la méthode « de la petite goutte » sont concordantes avec les valeurs théoriques. Seul le PET2 semble avoir reçu un prétraitement, en effet sa valeur d'énergie de surface est très inférieure à la valeur attendue pour le PET. Ce PET2 est un « transparent » dédié à l'impression par la technologie jet d'encre ; il présente deux surfaces de rugosité distincte. La face devant recevoir les gouttelettes d'encre est beaucoup plus « granuleuse ». La figure (7-4) présente une photographie, réalisée au microscope, du PET2, nous pouvons apercevoir de petites billes à la surface. Cette inhomogénéité de surface influence par l'effet d'ombrage l'étalement d'un liquide sur ce type de PET (Rousset).

Nous avons ensuite réalisé une série de mesure d'angle de contact par la seconde méthode qui prend en compte les forces de gravité. Cette technique a l'avantage de moyenniser les hétérogénéités de surface. Le tableau (4) présente les résultats obtenus par la technique « de la large goutte ».

	$\gamma_d$ (mN/m)	$\gamma_p$ (mN/m)	$\gamma$ (mN/m)	$\gamma$ référence (mN/m)
<b>PET1</b>	38,9	3,21	42,11	43
<b>PET2</b>	28,25	3,32	31,57	43
<b>PET3</b>	38,8	6,1	44,1	43
<b>PBT</b>	36,8	3,7	40,5	35 – 38

Tableau (4) énergie de surface des supports issues de la technique de la « large goutte ».

Les résultats obtenus avec les deux techniques sont concordants. Il convient cependant de regarder plus en détails les valeurs obtenues avec le PET2. La valeur de la partie dispersive de l'énergie de surface augmente de trois unités lors des tests avec la méthode de la large goutte. La photographie présentée dans la figure (7-4) permet d'émettre une hypothèse pour expliquer cette hausse.

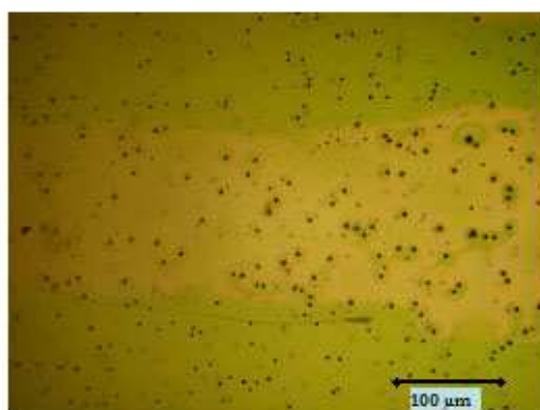


Figure (7-4) photographie du PET2

Le traitement de surface que semble avoir subi cette variété de PET est caractérisé par de petites billes noires. Nous avons précisé précédemment que la technique basée sur les forces de gravité avait tendance à moyenniser les hétérogénéités de surface. L'augmentation de la composante dispersive liée à l'étalement peut être expliquée par ce phénomène.

Pour obtenir des films d'encre homogènes, les solutions devront donc avoir des tensions superficielles théoriquement inférieures à 40 mN/m.

### 1.3.2 - Mesure de la rugosité par profilométrie optique

Nous avons réalisé des mesures sur le PET1 et sur le PBT. Le profilomètre optique permet d'accéder à de nombreux paramètres de profil détaillés précédemment (Chapitre 2 de la Partie 2). Nous présentons des images 3D ainsi qu'un profil des différentes surfaces. Nous pourrions ainsi comparer les différents paramètres d'amplitude des deux surfaces : l'écart moyen arithmétique  $S_a$ , la profondeur moyenne de rugosité  $S_z$ , le facteur d'asymétrie  $S_{sk}$  et enfin le facteur d'aplatissement  $S_{ku}$ .

Nous présenterons des surfaces 3D (figure (7-5)) obtenues lors de l'étude. Ces représentations donnent une première approche de la rugosité de surface des deux supports plastiques.

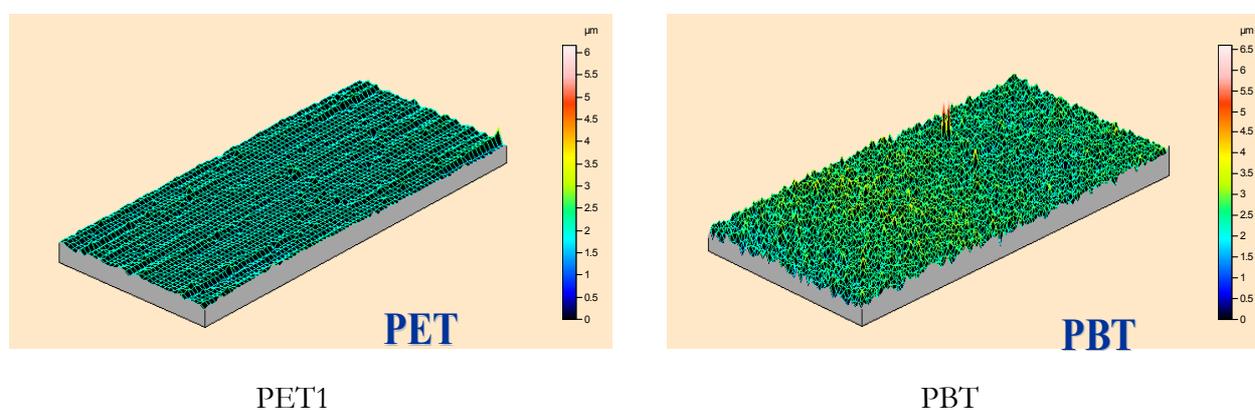


Figure (7-5) : représentation 3D des surfaces étudiées

La rugosité moyenne des deux supports est proche, par contre le PET semble beaucoup lisse. L'étude de la régularité d'un profil de chacune des surfaces (figure (7-6)) devrait finaliser nos investigations.

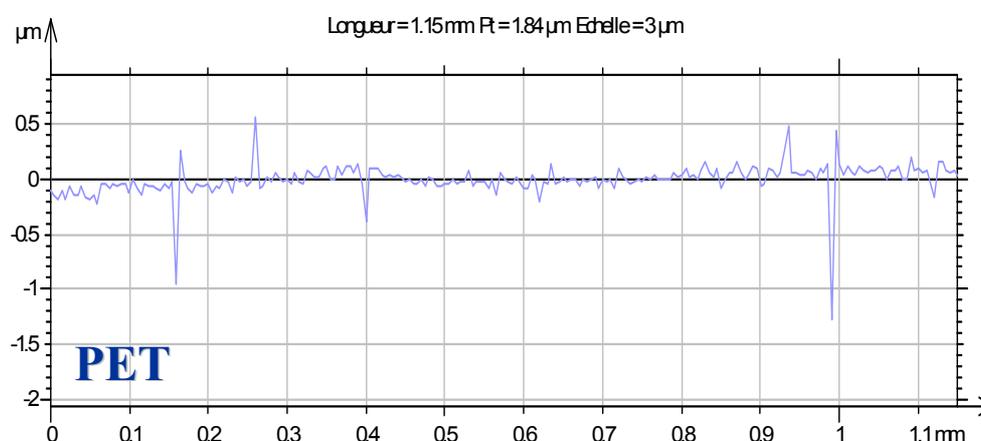


Figure (7-6a) : profil de surface du PET

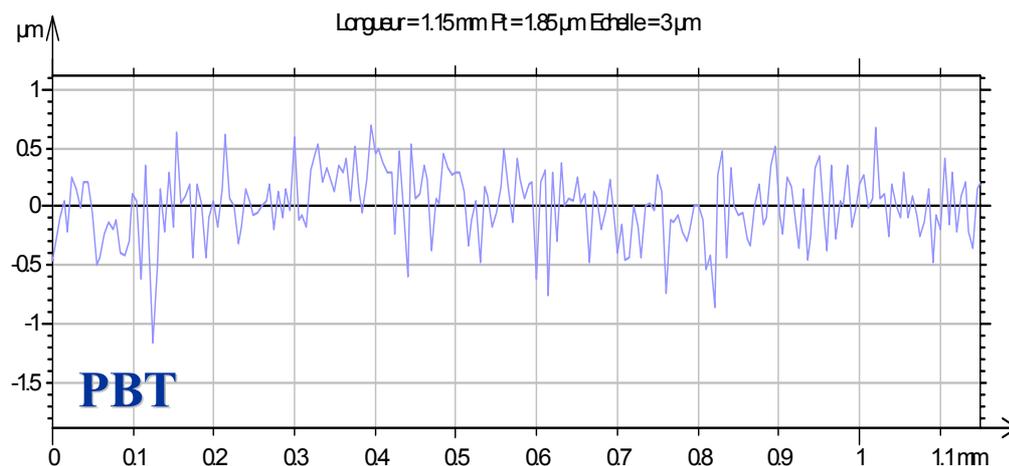


Figure (7-6b) : profil de surface du PBT

Les échelles des ordonnées sont légèrement différentes, mais nous pouvons confirmer à l'aide de ces deux profils que le PET présente en moyenne une plus faible rugosité.

Nous terminerons par l'étude des 4 paramètres d'amplitude présentée par le Tableau (7-2).

Paramètres d'amplitude	PET	PBT
<b>Sa (µm)</b> Écart moyen arithmétique	0,09	0,26
<b>Sz (µm)</b> Profondeur moyenne de rugosité	4,11	4,08
<b>Ssk</b> Facteur d'asymétrie	0,13	-0,08
<b>Sku</b> Facteur d'aplatissement	13,4	6,53

Tableau (7-2) : présentation des paramètres d'amplitudes des deux surfaces.

- Sa est l'écart de rugosité moyen des ordonnées  $z(x, y)$ . Les valeurs du PET sont trois fois plus faibles que celles du PBT. Cela traduit une rugosité moyenne beaucoup plus faible pour le PET.
- Sz traduit la hauteur pic à vallée maximale du profil sur une surface d'échantillonnage. Les valeurs des écarts en termes de hauteurs sont proches pour nos deux surfaces.
- Ssk traduit l'asymétrie de la distribution d'amplitude. La valeur trouvée pour le PBT proche de zéro indique une distribution homogène. En ce qui concerne le PET, le facteur

est légèrement positif ce qui peut se traduire par une quantité plus importante de matière au-dessous du plan moyen. En d'autres termes, la surface comprend plus de vallées que de pics.

- Sku représente l'aplatissement de la courbe de distribution d'amplitude. Une valeur du paramètre égale à 3 correspond à une distribution gaussienne. La valeur de Sku pour le PET est largement supérieure à 3. Le profil est qualifié « en creux et en pic ».
- Pour des applications en électronique imprimée, la rugosité du support est un paramètre très important qu'il faudra obligatoirement prendre en compte. Toutes les impressions seront réalisées sur le PET1 car ce support présente l'état de surface le plus adapté.

## **Chapitre 2 :**

# **Formulation et caractérisation des encres**

# Formulation et caractérisations des encres

En fonction du procédé d'impression utilisé, la viscosité et la tension superficielle des encres doivent être maîtrisées.

## 1 Encres pour le procédé offset

Pour rappel, le procédé offset waterless utilise des encres dites « grasses », leur viscosité oscille entre 2 et 40 Pa.s ; la tension superficielle est un autre paramètre très important pour ce procédé car le dépôt d'encre sur les zones imprimantes est réalisé par différenciation physico-chimique. La tension superficielle des encres offset waterless est comprise entre 35 et 40 mN/m.

Les encres offset conductrices à base de pigments (carbone ou métalliques) sont beaucoup plus simples à mettre en œuvre que les encres à base de polymères conducteurs ; en effet les encres classiques sont déjà développées à partir de pigments. Le passage de pigments apportant les propriétés de couleur aux pigments apportant les propriétés de conduction est relativement simple à mettre en œuvre. Les encres à base de polymère conducteur ne comportent pas de pigments, plusieurs hypothèses peuvent être émises quand à leur formulation :

- Soit le polymère conducteur est ajouté à un véhicule (ou vernis) puis les propriétés physico-chimiques sont optimisées pour permettre une impression correcte ; le grand désavantage de cette technique est la faible proportion de matériau actif dans la formulation finale.
- Soit le véhicule est lui-même un polymère conducteur dans lequel est incorporé des additifs ; la viscosité des émulsions de polymères conducteurs n'est actuellement pas adaptée à une impression en offset.

Nous avons pu nous procurer de l'encre conductrice à base de pigments carbone. Cette encre est commerciale, elle possède donc toutes les caractéristiques nécessaires à une bonne impression. Le seul inconvénient est son mode de séchage par infiltration (coldset) qui pourra influencer le dépôt sur les supports fermés tels que les polymères. Nous présenterons les résultats obtenus lors de l'étude de la tension superficielle de l'encre, les mesures rhéologiques seront exposées ensuite.

### *1.1 Mesure de la tension superficielle de l'encre offset waterless*

Les tests réalisés avec le tensiomètre fournissent une valeur de la tension superficielle de l'encre offset waterless à pigments carbone de : 38 mN/m.

L'énergie de surface des formes imprimantes a été mesurée, elle est respectivement de : 40 mN/m pour les zones imprimantes et de : 19 mN/m pour les zones non-imprimantes. Théoriquement, l'encre va se fixer sur les zones polymères oléophiles ; elle ne doit pas être retenue par les zones siliconées.

## 1.2 Mesures rhéologiques de l'encre offset

L'utilisation du rhéomètre cône-plan nous a permis de mesurer la viscosité de l'encre offset waterless à pigments carbone développée par la société Sicpa de Lausanne.

La figure (8-1) présente l'évolution de la viscosité de l'encre à pigments carbone en fonction du cisaillement.

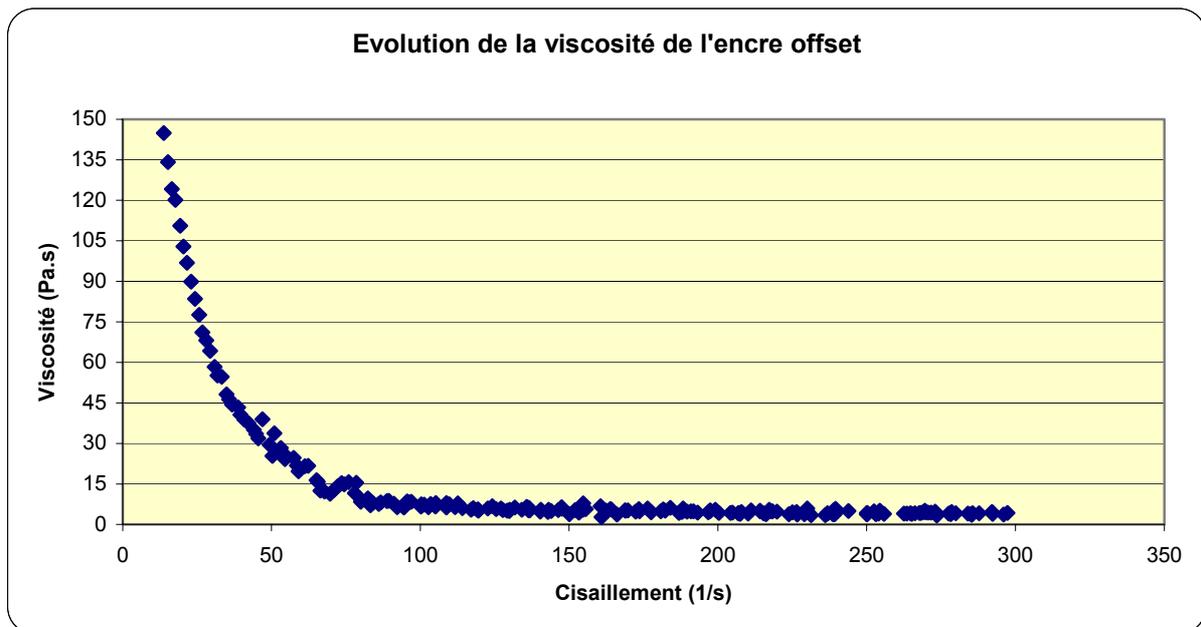


Figure (8-1) : évolution de la viscosité de l'encre offset waterless à pigments carbone

L'encre étudiée a une viscosité de 3,5 Pa.s. Cette valeur est faible pour une encre waterless, en effet la viscosité de ce type d'encre est supérieure à celle des encres utilisées avec une solution de mouillage ; les encres waterless sont aussi beaucoup plus stables rhéologiquement en température. Nous avons tout de même pu réaliser des impressions sur la presse IGT (sa formulation ne nous a pas été communiquée).

## 2 Encres pour les procédés héliogravure et flexographie

Les encres utilisées pour des impressions en héliogravure et en flexographie sont proches du point de vue de la viscosité et de la tension superficielle. Théoriquement la viscosité des encres qui sont employées en héliogravure est légèrement moins élevée que les encres flexographiques (entre 40 et 100 mPa.s pour les premières contre 100 à 500 mPa.s pour les secondes).

Notre objectif est de développer des encres susceptibles d'être imprimées avec les deux technologies et nécessitant très peu de modifications pour passer de l'une à l'autre.

Nous avons tout d'abord étudié des encres disponibles commercialement. Le grand intérêt de ce type d'encre est qu'elles ont été développées pour un procédé spécifique, leurs caractéristiques

physico-chimiques et rhéologiques sont en adéquation avec les valeurs requises pour réaliser une impression de bonne qualité.

## 2.1 Encres à pigments métalliques

Le Professeur Dan Tonchev, de la société Xink, nous a fourni de l'encre à pigments argent spécifique pour impression en flexographie. L'étude rhéologique et physico-chimique de cette encre nous a permis de mieux cibler les spécifications liées à l'impression d'encre pour l'électronique imprimée.

### 2.1.1 - Mesure de la tension superficielle

Le tensiomètre Krüss nous a permis de mesurer la tension superficielle de l'encre à base de pigments métalliques ; elle est de 39,7 mN/m. Cette valeur semble un peu élevée pour une impression sur des supports polymères. La base aqueuse de cette encre induit une compatibilité plus élevée avec le papier, le véhicule pouvant sécher par infiltration.

### 2.1.2 - Etude rhéologique

La figure (8-2) présente l'évolution de la viscosité de l'encre Xink en fonction du cisaillement.

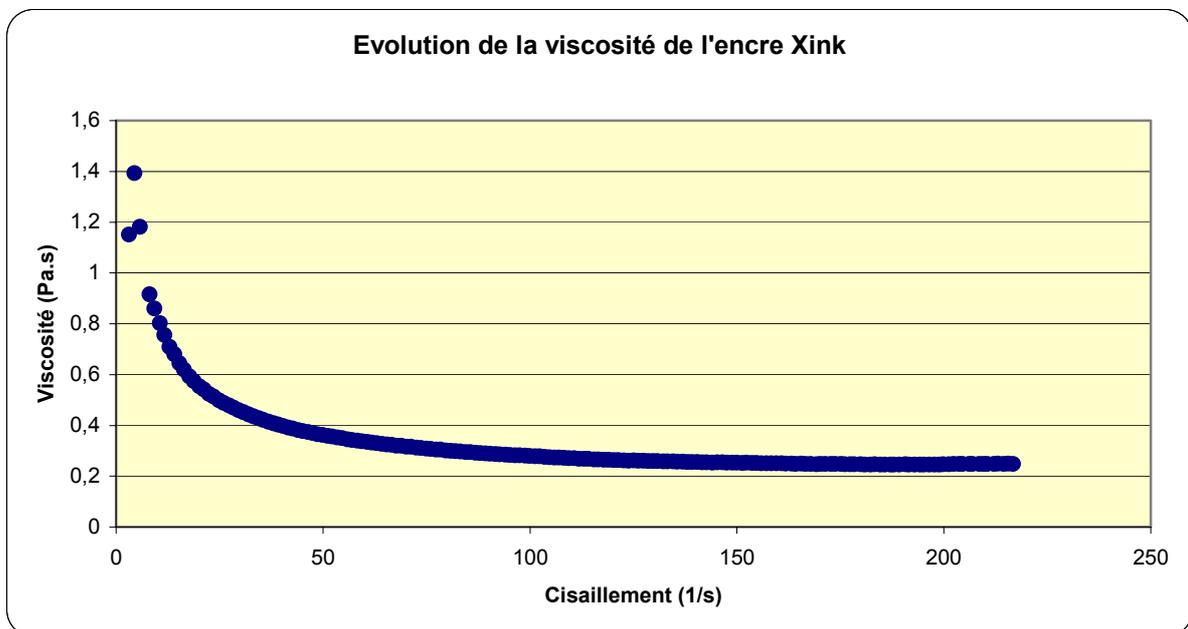


Figure (8-2) : évolution de la viscosité de l'encre à pigments argent

Nous avons mesuré la viscosité de l'encre à pigments métalliques, elle s'élève à 223 mPa.s. Cette valeur confirme la vocation première de cette encre qui a été formulée pour des impressions flexographiques. Des tests pourront cependant être réalisés en héliogravure, même si ce procédé nécessite des encres moins visqueuses.

## 2.2 Encres conductrices à base de Polyaniline

La société Panipol commercialise des encres à base de sel de poly(aniline) dans différents solvants. Nous avons choisi de l'encre Panipol W qui est à base aqueuse. Cette encre a été formulée pour être imprimée en flexographie.

### 2.2.1 - Mesure de la tension superficielle

Nous avons réalisé des tests avec le tensiomètre :  $\gamma_{\text{Panipol W}} = 29,3 \text{ mN/m}$ .

Les valeurs de tension superficielle mesurées nous laissent présager un bon mouillage de l'encre sur les supports plastiques qui ont des valeurs d'énergie de surface supérieures.

### 2.2.2 - Etude rhéologique

La figure (8-3) présente l'évolution de la viscosité de la solution de Panipol W en fonction du taux de cisaillement.

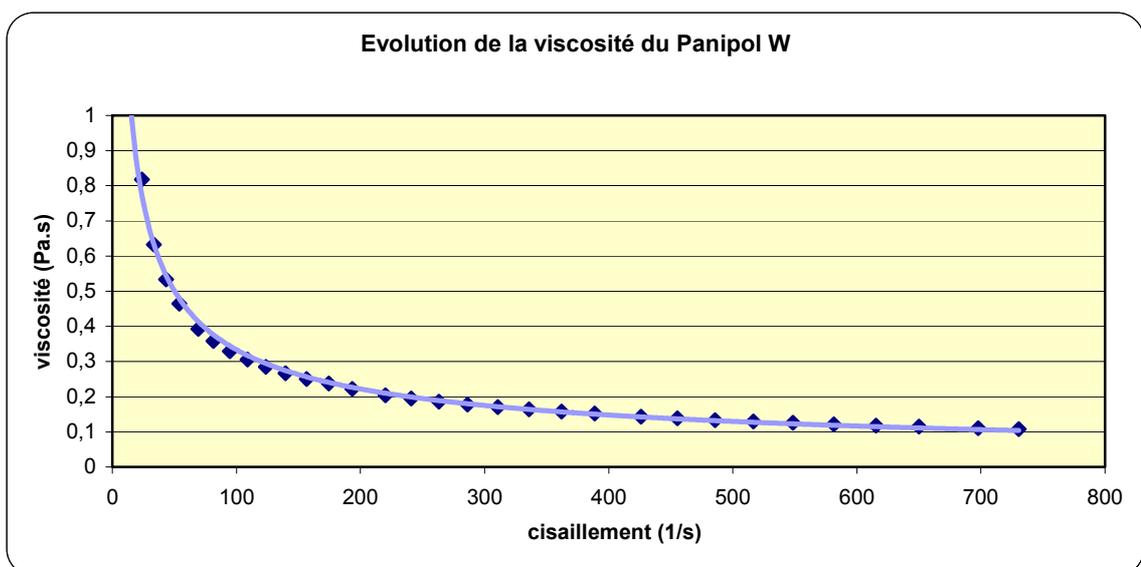


Figure (8-3) évolution de la viscosité du Panipol W

La viscosité exacte de l'encre Panipol W est de 103 mPa.s. Une telle valeur permet théoriquement de réaliser des impressions en héliogravure et en flexographie.

Dans un second temps nous avons modifié des solutions commerciales afin de leur donner des propriétés spécifiques requises pour l'impression sur supports souples.

### 2.3 Encres conductrices à base de Poly(éthylène dioxythiophène)

La société Bayer AG par l'intermédiaire de sa filiale HC Starck commercialise des émulsions aqueuses de PEDOT stabilisé par un contre-ion le Poly(styrène sulphonate) sous le nom Baytron P. Comme nous l'avons précisé auparavant, le principal inconvénient de ces émulsions est leur tension superficielle proche de celle de l'eau : 71,2 mN/m. Les Baytron P disponibles balayent une gamme importante de viscosité. La figure (8-4) reprend les différentes solutions commercialisées en présentant la viscosité et la conductivité de films réalisés par spincoating. Le spincoating est un procédé couramment utilisé en microélectronique classique. Il permet d'obtenir un film homogène d'épaisseur contrôlable. Le principe de cette technique consiste au dépôt sur un disque d'une quantité connue de solution, le disque est ensuite mis en rotation, un film se forme sur le support préalablement déposé sur le disque.

	<b>Grade</b>	<b>Conductivité</b> Siemens/cm	<b>Viscosité</b> mPa.s à 100 s <sup>-1</sup>
⇒	Baytron <sup>®</sup> P	~1	80
	Baytron <sup>®</sup> P V2	~3	80
	Baytron <sup>®</sup> PH	~0,3	25
	Baytron <sup>®</sup> P TP AI 4083	~ 10 <sup>-3</sup>	30
	Baytron <sup>®</sup> P TP.CH 8000	~ 10 <sup>-5</sup>	20
	Baytron <sup>®</sup> P LS	~1	80
⇒	Baytron <sup>®</sup> P HS	~1	> 200
	Baytron <sup>®</sup> P LV	~1-2	10
⇒	Baytron <sup>®</sup> P HC	~5-10	120

Figure (8-4) : présentation des différents Baytron P disponibles commercialement.

Nous avons choisi d'étudier trois types de Baytron : le Baytron P, le Baytron P HS et le Baytron P HC V4.

### 2.3.1 - Mesure de la tension superficielle

La tension superficielle mesurée avec le tensiomètre Krüss confirme les valeurs données par le fabriquant :  $\gamma_{\text{Baytron P}} = 71,8 \text{ mN/m}$ .

Sans aucune modification de la tension superficielle, les émulsions de Baytron démouilleront totalement la surface du support plastique avec formation de gouttelettes. L'utilisation d'un tensioactif est une des solutions envisagées pour formuler des encres à base de Baytron. Nous reviendrons ultérieurement sur cette modification possible des émulsions.

### 2.3.2 - Etude rhéologique des émulsions

Les tests de viscosité des trois émulsions de Baytron P permettent de vérifier les valeurs du fabriquant.

La figure (8-5) présente l'évolution de la viscosité des trois émulsions en fonction du cisaillement appliqué. Les points représentent les valeurs mesurées, les courbes en noir sont des courbes de tendances.

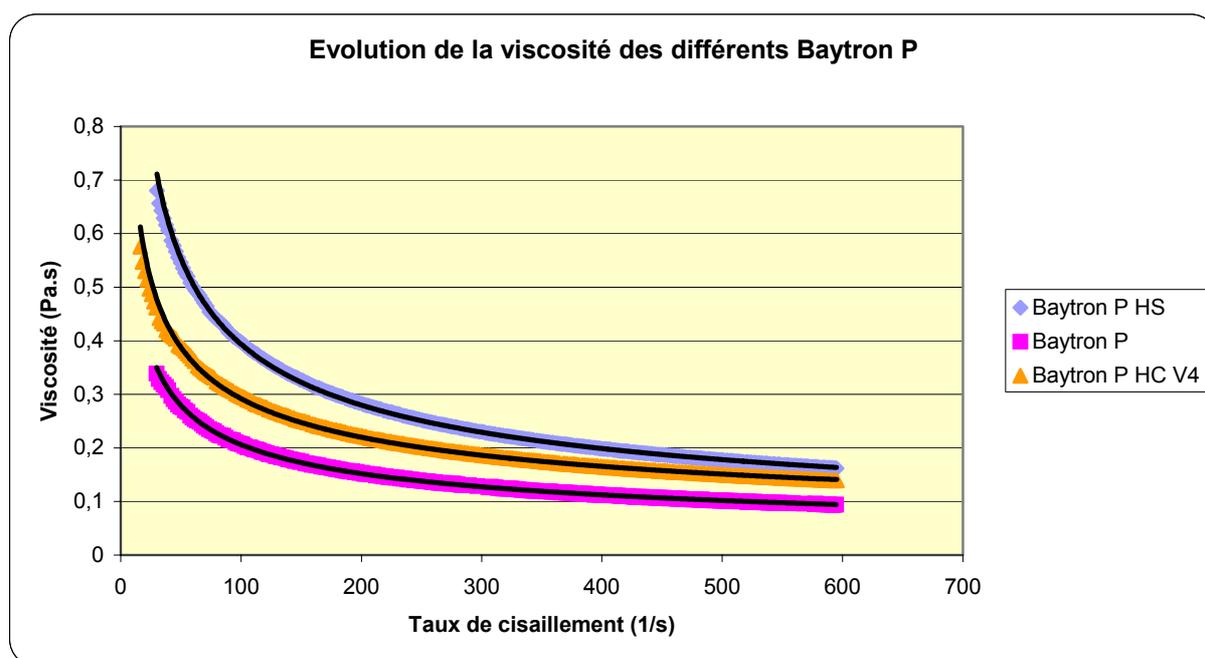


Figure (8-5) : évolution de la viscosité des trois émulsions de Baytron P

Les valeurs de viscosité mesurées pour le Baytron P HS sont plus faible : 170 mPa.s contre 200 mPa.s annoncés par le fabriquant. En ce qui concerne les deux autres émulsions, les viscosités sont proches des données présentées par Bayer AG : 98 mPa.s pour le Baytron P et 130 mPa.s pour le Baytron P HC V4.

Les courbes de tendance simulent correctement l'évolution de la viscosité des trois émulsions ( $R^2 > 0,999$  pour les trois mesures).

L'équation des courbes est donnée par :

$$\text{Baytron P HS: } y = 3,7983x^{-0,4922}$$

$$\text{Baytron P: } y = 1,5551x^{-0,4388}$$

$$\text{Baytron P HC V4: } y = 1,9186x^{-0,4088}$$

## 2.4 Bilan de l'étude des encres ou solutions commerciales

Pour un souci de clarté, le tableau (8-1) présente l'ensemble des résultats obtenus lors des mesures de viscosité et de tension superficielle des différentes encres ou solutions disponibles commercialement.

Dénomination	Type de Conduction	Procédé	Viscosité en mPa.s	Tension superficielle en mN/m
<b>Encre Sicpa</b>	Pigments de carbone	Offset waterless	3500	38
<b>Encre Xink</b>	Pigments d'argent	Héliogravure Flexographie	223	39,7
<b>Panipol W</b>	Polymère	Héliogravure Flexographie	103	29,3
<b>Baytron P</b>	Polymère	Héliogravure Flexographie	98	71,8
<b>Baytron P HS</b>	Polymère	Héliogravure Flexographie	170	71,8
<b>Baytron P HC V4</b>	Polymère	Héliogravure Flexographie	130	71,8

Tableau (8-1) : présentation des résultats obtenus pour les encres ou solutions commerciales

Seules trois solutions peuvent être directement imprimées ; il s'agit de l'encre Sicpa, de l'encre Xink ainsi que l'encre Panipol W. La formulation d'encre pour héliogravure ou flexographie à base de Baytron nécessite une modification de la tension superficielle.

## 2.5 Optimisation de la formulation d'encre à base de PEDOT

L'optimisation de la formulation des encres résulte de l'amélioration de la viscosité et de la tension superficielle pour être en adéquation avec les valeurs cibles. Au final, l'optimisation ne peut être dissociée de la conductivité des films d'encre secs. Cette relation entre la formulation finale et la conductivité passe obligatoirement par une compréhension de l'influence de la formulation sur les caractéristiques physiques des films.

Nous présenterons dans ce paragraphe les différentes étapes qui nous ont mené à la formulation finale de l'encre conductrice à base de PEDOT.

### 2.5.1 - Modification de la viscosité

Nous nous sommes dans un premier temps intéressés à la modification de la viscosité des émulsions tout en sachant que nous ne pouvions modifier l'un des deux paramètres sans avoir une influence sur l'autre.

Nous avons modifié la viscosité par évaporation, cette étape permet d'augmenter la concentration en polymère et doit déboucher sur une meilleure conduction des films d'encre secs.

La concentration massique en polymère de l'émulsion de Baytron P est de 1% en masse.

Nous avons, à partir de ce résultats, déterminé l'évolution de la viscosité du Baytron P en fonction de la concentration massique en polymère. La figure (8-6) présente les résultats de cette étude.

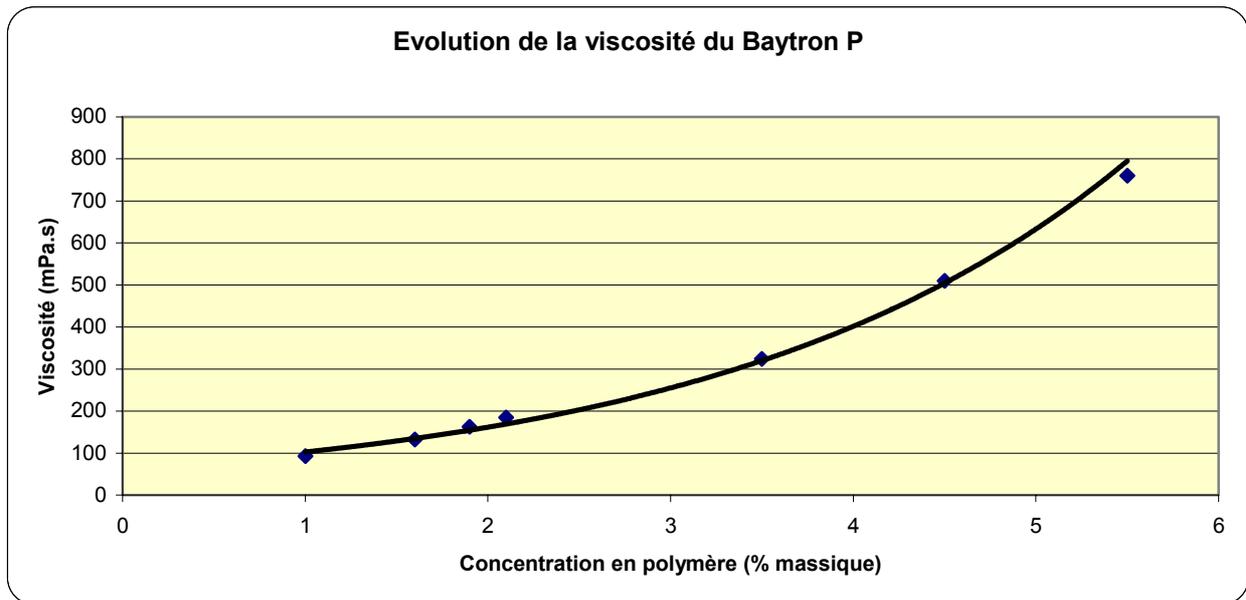


Figure (8-6) évolution de la viscosité du Baytron P en fonction de la concentration en polymère

L'étape d'évaporation permet d'augmenter la viscosité des émulsions. La viscosité limite de 500mPa.s est atteinte pour une concentration en polymère de 4,6 % en masse. Il semble préférable de ne pas arriver à cette limite car l'encre formulée ne pourrait être imprimée en héliogravure.

L'étape d'évaporation n'a pas d'influence sur la tension superficielle des émulsions dans la gamme de concentration étudiée.

Bayer propose d'ajouter un co-solvant pour modifier la viscosité des émulsions de Baytron ; bien évidemment l'ajout d'un solvant va également modifier la tension superficielle. Nous avons dans un premier temps réalisé des essais avec de l'éthanol. La viscosité de cet alcool est très faible : 2,21 mPa.s. La figure (8-7) présente l'évolution de la viscosité des différents Baytron P en fonction de la concentration en éthanol ; l'ajout d'éthanol est préconisé pour optimiser les solutions susceptibles d'être déposées par spincoating

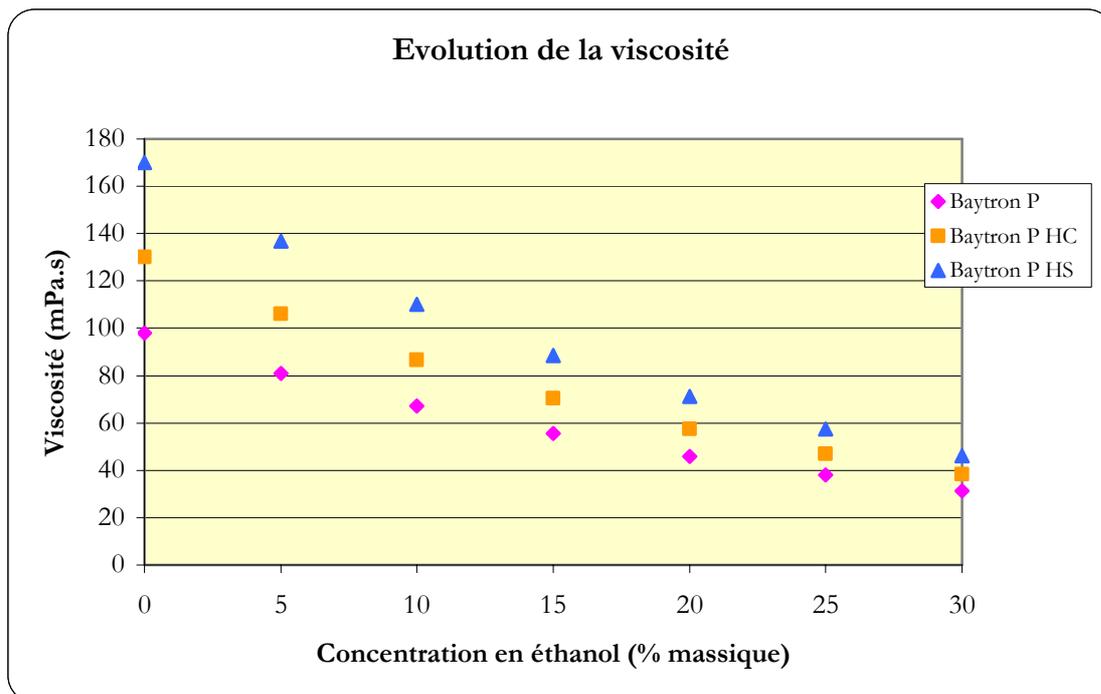


Figure (8-7) évolution de la viscosité du Baytron P en fonction de la concentration en éthanol

La viscosité décroît avec l'ajout d'éthanol comme nous pouvions nous y attendre. Mais l'éthanol n'est pas un co-solvant adapté à la formulation d'encre pour héliogravure et flexographie à base de Baytron P. En effet, le pourcentage massique d'éthanol nécessaire en solution est trop important pour obtenir une diminution significative de la viscosité.

De plus, certains co-solvants qui sont susceptibles d'être ajoutés aux émulsions de Baytron P peuvent jouer le rôle de dopants secondaires ; nous utiliserons uniquement cette catégorie de solvants.

Le concept de dopants secondaires pour des solutions de polymères semi-conducteurs a été développé par A.G. MacDiarmid en 1993. Un dopant secondaire est une substance apparemment inerte qui induit des modifications dans les propriétés d'un semi-conducteur organique dont une augmentation de la conductivité du film sec. Ce procédé diffère du dopage primaire par le fait que les changements occasionnés sont beaucoup plus persistants, même lorsque le dopant secondaire est totalement retiré du milieu.

Bien évidemment, l'efficacité d'un tel système dépend du couple dopant primaire/secondaire employé et de leur adéquation avec le polymère conjugué.

Il a été démontré que l'ajout de poly-alcools dans une solution de polymères semi-conducteurs induisait une augmentation significative de la conductivité des films sec (Pettersson, 2002 ; Martin, 2004 ; Crispin, 2006)

Nous avons choisi de travailler avec du glycérol et de l'éthylène glycol. La viscosité du glycérol est de 1,49 Pa.s, celle de l'éthylène glycol est de 20 mPa.s. Nous présenterons dans cette partie l'effet de ces deux solvants sur le Baytron P. Nous pouvons nous attendre à une diminution de la viscosité pour l'éthylène glycol ; en ce qui concerne l'effet du glycérol, sa viscosité beaucoup plus élevée devrait au contraire induire une augmentation de la viscosité des émulsions.

La figure (8-8) présente l'évolution de la viscosité du Baytron P HS lors de l'ajout d'éthylène glycol à l'émulsion.

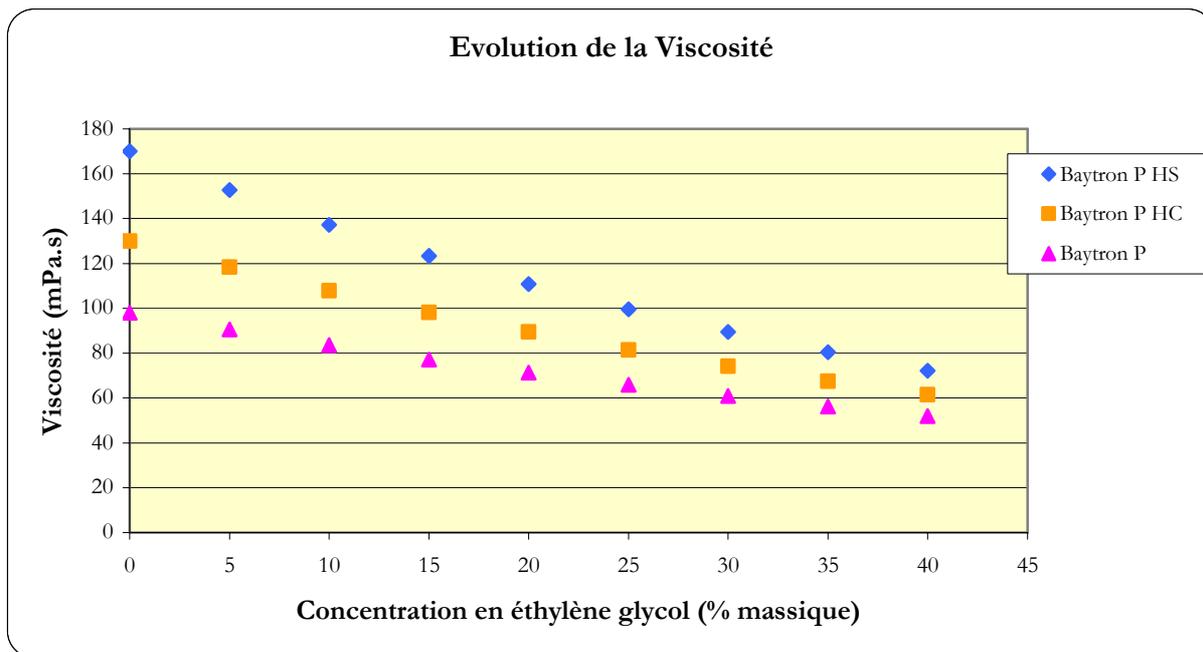


Figure (8-8) : évolution de la viscosité du Baytron P HS

L'éthylène glycol ajouté au Baytron P agit également comme un diluant de l'émulsion.

La limite basse de viscosité (40 mPa.s) pour pouvoir imprimer avec le procédé héliogravure n'est pas atteinte pour un pourcentage massique en éthylène glycol de 40 %.

Nous avons réalisé la même série de tests avec le glycérol. La figure (8-9) présente les mesures de l'évolution de la viscosité du Baytron P lors d'ajout successifs de glycérol à l'émulsion.

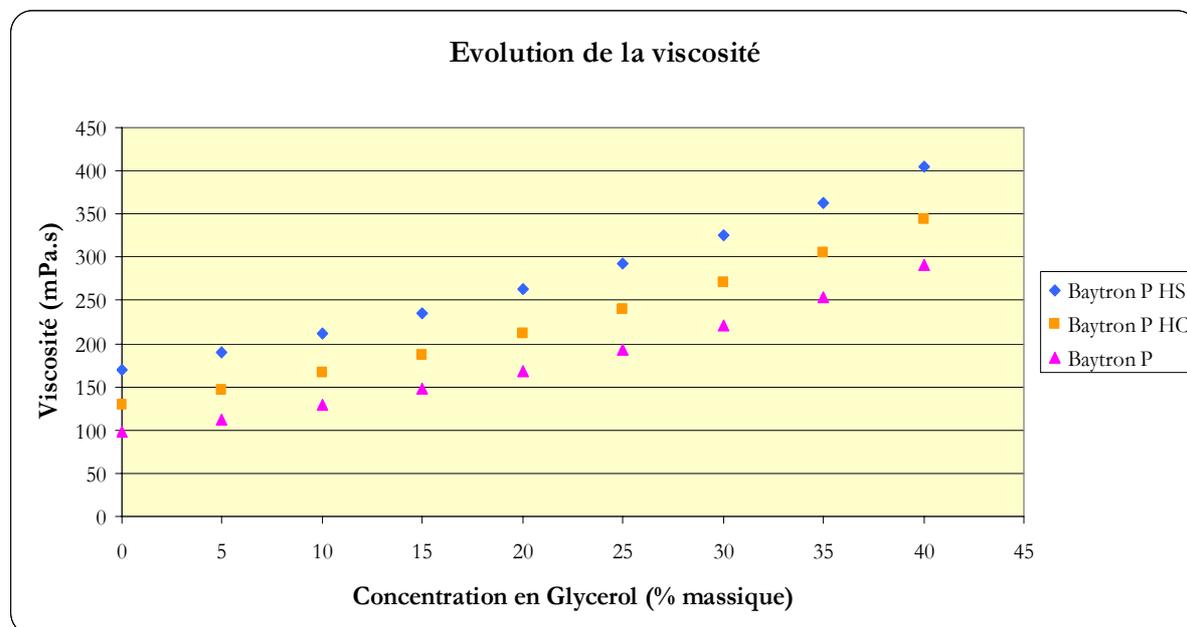


Figure (8-9) évolution de la viscosité des Baytron P en fonction de la concentration en glycérol

La viscosité du Baytron P croit sous l'effet de l'augmentation de la concentration en glycérol. La limite de viscosité n'est pas atteinte pour une concentration en glycérol de 40 % en masse. Pour rappel cette limite est la viscosité maximale que nous nous sommes fixée pour la formulation de nos encres: 500 mPa.s. (limite haute de viscosité des encres en flexographie)

Lors de l'étude de la modification de la viscosité des émulsions de Baytron P nous avons évaporé dans un premier temps afin de concentrer l'émulsion en polymère. Dans un second temps nous avons ajouté trois solvants de viscosité différente. Deux d'entre eux sont utilisés en tant que dopants secondaires de polymères semi-conducteurs.

Le tableau (8-2) reprend les effets des différents solvants sur la viscosité des émulsions.

Type de co-solvant	Viscosité du co-solvant 25°C	Viscosité du Baytron étudié	Viscosité à 10 % en masse de co-solvant en mPa.s	Viscosité à 20 % en masse de co-solvant en mPa.s	Viscosité à 30 % en masse de co-solvant en mPa.s
Ethanol	2,21 mPa.s	98 mPa.s	67	45	31
Ethanol	2,21 mPa.s	130 mPa.s	86	57	38
Ethanol	2,21 mPa.s	170 mPa.s	110	71	46
Ethylène Glycol	20 mPa.s	98 mPa.s	84	71	60
Ethylène Glycol	20 mPa.s	130 mPa.s	107	89	74
Ethylène Glycol	20 mPa.s	170 mPa.s	137	110	89
Glycérol	1,49 Pa.s	98 mPa.s	128	169	221
Glycérol	1,49 Pa.s	130 mPa.s	165	211	270
Glycérol	1,49 Pa.s	170 mPa.s	211	262	326

Tableau (8-2) récapitulatif de l'effet des co-solvants

Les encres formulées à base des différents Baytron avec de l'éthanol possèdent des viscosités qui leur permettront presque toutes d'être imprimées uniquement en héliogravure. Lorsque l'éthanol est remplacé par le glycérol, les viscosités sont beaucoup plus élevées, des impressions en flexographie seront davantage conseillées. Les formulations à base d'éthylène glycol sont susceptibles de convenir aux deux procédés d'impression.

## 2.5.2 - Modification de la tension superficielle

### 2.5.2.1 - Ajout d'un co-solvant

La tension superficielle des émulsions de Baytron est trop élevée pour que l'encre finale s'étale de manière homogène sur le support plastique. Nous avons donc cherché à diminuer ce paramètre par différentes méthodes.

Nous avons mesuré la tension superficielle des solutions avec ajout de : éthanol, éthylène glycol et glycérol. L'éthylène glycol et le glycérol sont susceptibles de jouer le rôle de dopants secondaires dans l'encre finale.

La figure (8-10) présente les valeurs des tensions superficielles de ces trois solvants.

Solvants	Tension superficielle (mN/m)
Ethanol	22,1
Ethylène glycol	48
Glycérol	64

Nous avons déterminé l'évolution de la tension superficielle du Baytron P en fonction de la concentration des différents solvants en solution. La figure (8-10) présente l'évolution de la tension superficielle en fonction de la concentration en éthanol.

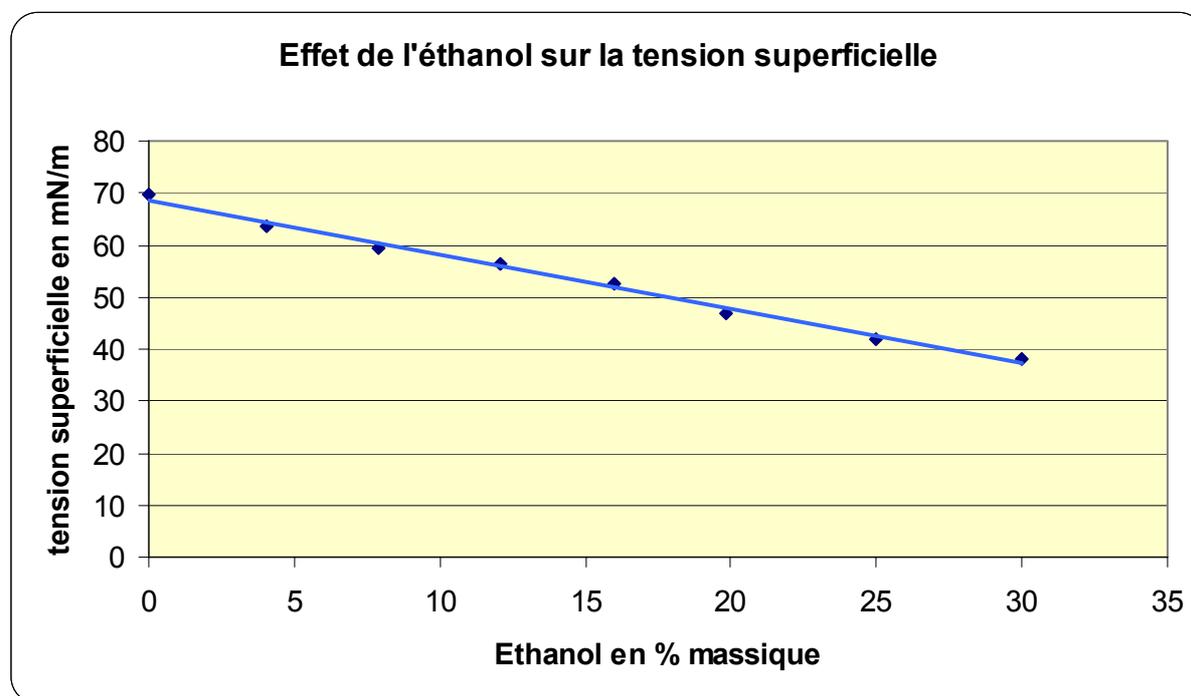


Figure (8-10) : évolution de la concentration de la tension superficielle.

Dans les gammes de concentration en éthanol étudiées, l'ajout du co-solvant à l'émulsion induit une décroissance linéaire de la tension superficielle. Nous pouvons nous attendre à une valeur limite lorsque l'éthanol sera prédominant.

Il faut au moins 30 % d'éthanol en solution pour arriver à l'énergie de surface des plastiques (<40mN/m). Pour de telles concentrations, la viscosité devient basse et atteint la limite théorique de l'héliogravure. L'ajout des deux autres solvants devrait conduire à des tensions superficielles supérieures étant donné les propres valeurs du glycérol et de l'éthylène glycol.

La figure (8-11) présente l'évolution de tension superficielle du Baytron P en fonction de la concentration en éthylène glycol.

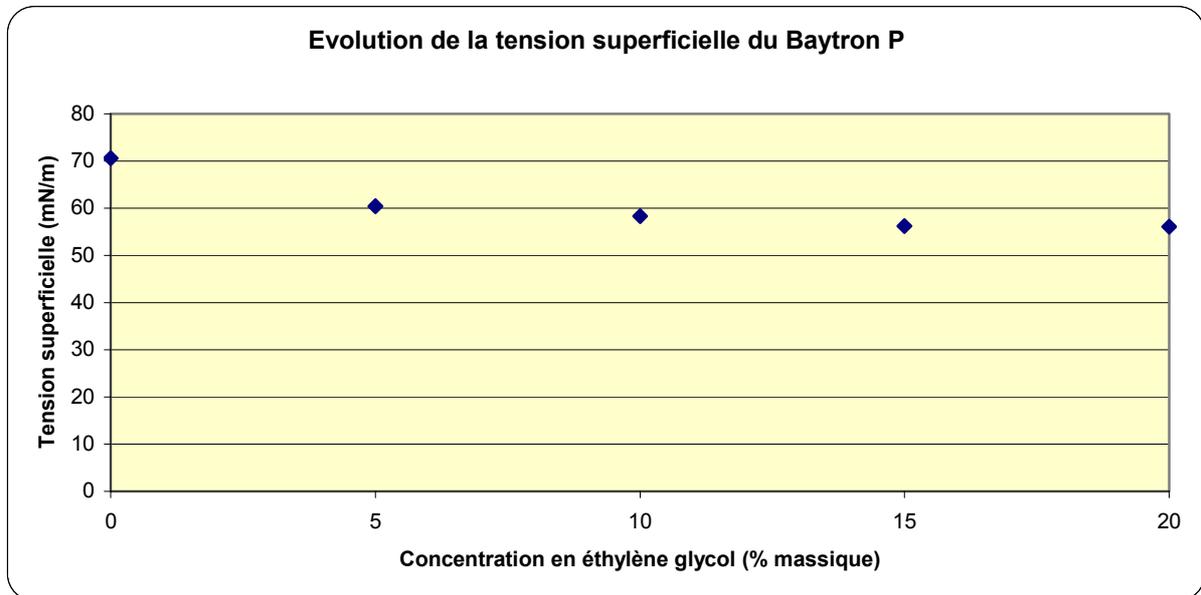


Figure (8-11) : évolution de la tension superficielle en fonction de la concentration en éthylène glycol.

La tension superficielle atteint une valeur limite très rapidement ; pour une concentration en éthylène glycol de 15 % en masse, elle est de 55 mN/m.

La figure (8-12) présente l'évolution de la tension superficielle du Baytron lors d'ajout de glycérol.

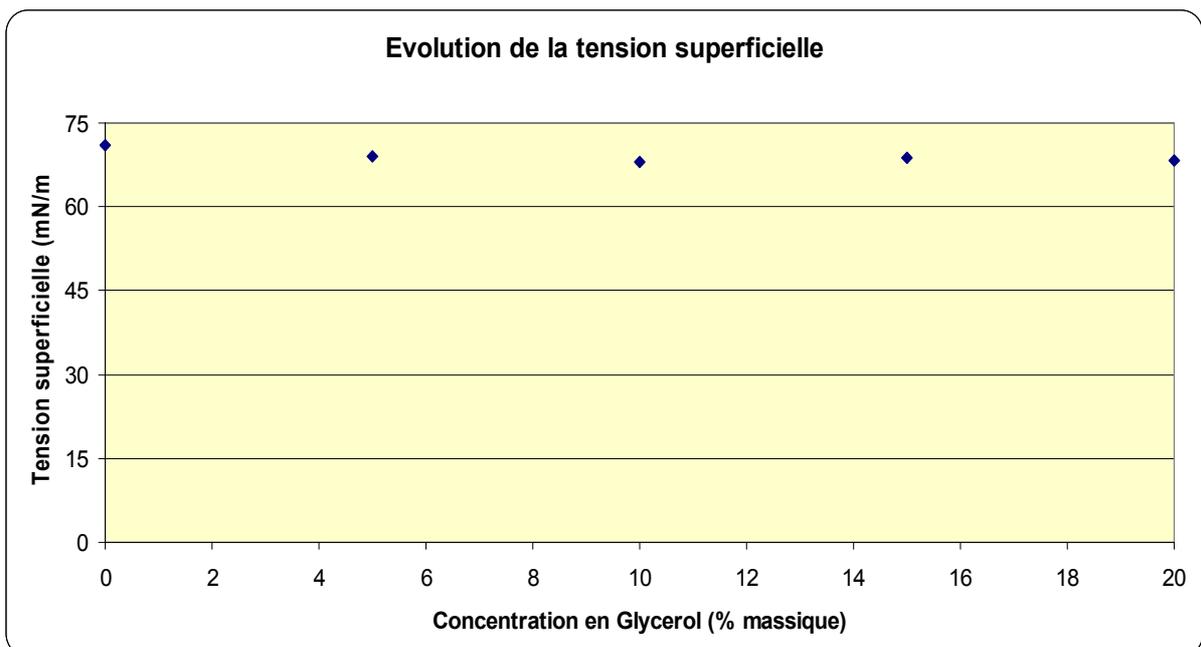


Figure (8-12) : évolution de la tension superficielle lors d'ajout de glycérol

L'ajout de glycérol ( $\gamma = 64 \text{ mN/m}$ ) aux émulsions de Baytron P ne modifie que très peu la tension superficielle : l'équilibre est atteint à  $68 \text{ mN/m}$  pour une concentration en glycérol inférieure à 5 % en masse.

La figure (8-13) présente un résumé de l'influence des co-solvants sur la tension superficielle du Baytron P.

co-solvants	Tension superficielle pour une concentration en solvants de 20 % en masse	Equilibre atteint
Ethanol	Inférieure à $50 \text{ mN/m}$	Non
Ethylène glycol	$55 \text{ mN/m}$	Oui
Glycérol	$68 \text{ mN/m}$	Oui

Figure (8-13) : récapitulatif de l'effet des co-solvants sur le Baytron P.

La modification de la tension superficielle induite par l'ajout de co-solvants au Baytron P ne conduit pas à des valeurs susceptibles de servir de base à la formulation d'encre pour les procédés héliogravure ou flexographie.

### 2.5.2.2 - Ajout d'un tensioactif

Il est donc nécessaire d'avoir recours à des molécules ayant des propriétés tensioactives afin d'ajuster la tension superficielle du Baytron P aux valeurs désirées.

Différentes études ont été menées (Ballarin, 2004 ; Voit, 2004) avec le Baytron P et plusieurs classes de tensioactifs ont été utilisées. Nous avons retenu deux tensioactifs non ioniques afin de minimiser les interactions qui seraient susceptibles de se produire entre les polymères et les tensioactifs. De plus, ceux-ci sont très peu moussants.

Les deux tensioactifs retenus sont le TWEEN 80 et le DYNOL 604.

Le premier est le Polyoxyéthylène sorbitan monooleate. Les figures (8-14) et (8-15) sont des représentations en 2 et 3 dimensions de la molécule.

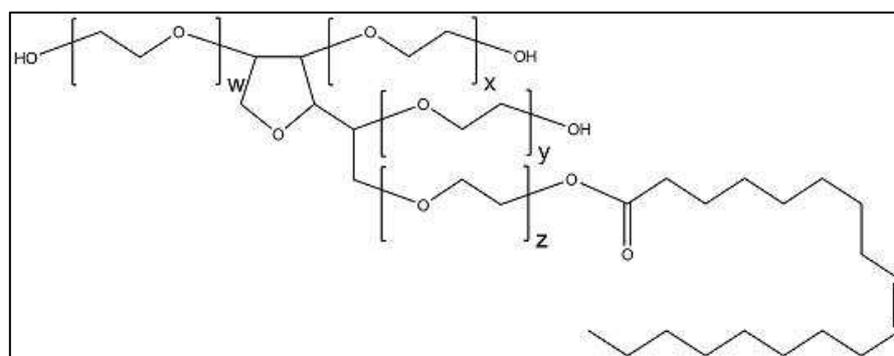


Figure (8-14) : représentation en 2D de la molécule de Tween 80

Il faut noter que  $W+X+Y+Z=20$

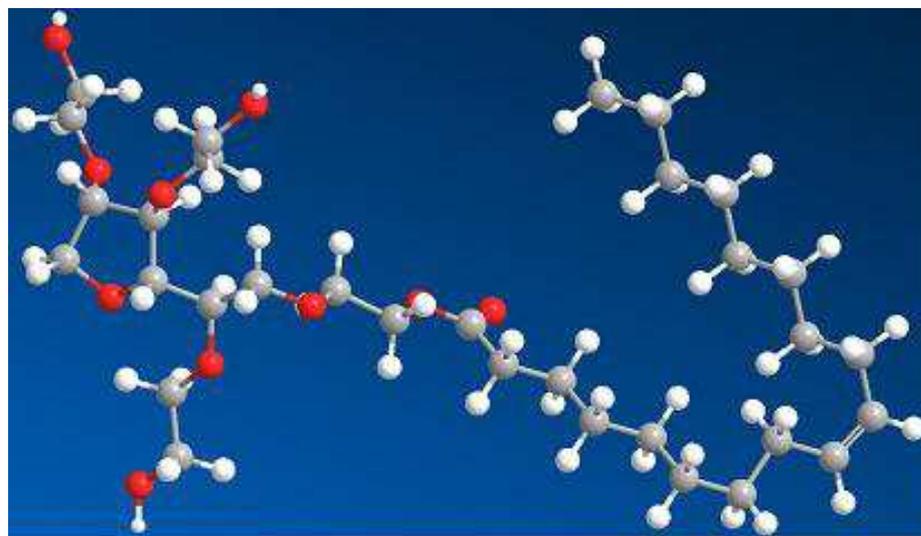


Figure (8-15) : Représentation en 3D de la molécule de Tween 80

Nous nous sommes procuré le Tween 80 chez Aldrich. Le tableau (8-3) présente ses principales caractéristiques.

<b>Masse Volumique</b>	1,076 g/cm <sup>3</sup>
<b>Viscosité</b>	452 mPa.s
<b>Couleur</b>	jaune
<b>HLB</b>	15
<b>Divers</b>	Soluble dans l'eau

Tableau (8-3) : caractéristiques du Tween 80

Le second tensioactif utilisé est commercialisé par la société Air Products. Les figures (8-16) et (8-17) montrent des représentations 2D et 3D de la molécule.

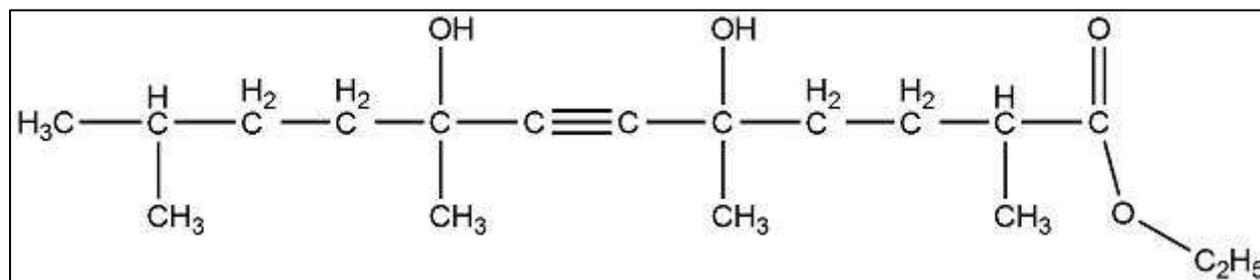


Figure (8-16) : représentation 2D du Dynol 604

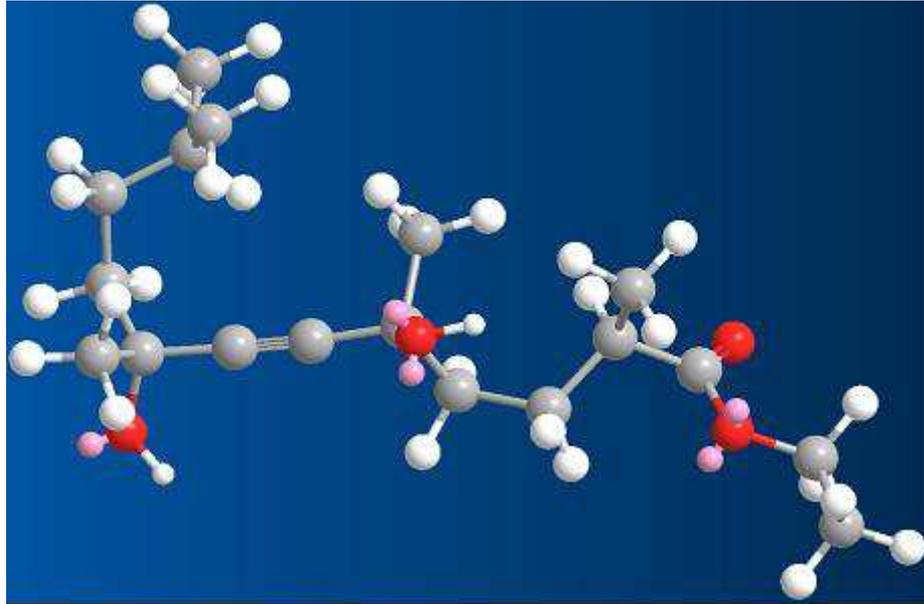


Figure (8-17) représentation 3D du Dynol 604

Le tableau (8-4) présente ses différentes caractéristiques.

Masse volumique	0,974 g/cm <sup>3</sup>
Couleur	Ambrée

Tableau (8-4) : caractéristiques du Dynol 604

Cet agent de surface est un tensioactif doté, selon le fabricant, d'une capacité unique consistant à réduire à la fois la tension superficielle à l'équilibre et la tension superficielle en dynamique. Il est une alternative « écologique » aux tensioactifs fluorés qui possèdent des efficacités très élevées mais sont peu respectueux de l'environnement.

Nous avons déterminé la concentration micellaire critique (CMC) des deux tensioactifs dans l'eau puis dans les émulsions de Baytron P. Cette étape de l'ajustement de la tension superficielle nous permet de déterminer une gamme de concentration en tensioactif susceptible d'apporter les conditions requises aux encres conductrices.

La figure (8-18) présente l'évolution de la viscosité de l'eau et du Baytron P en fonction de la concentration en Tween 80.

La concentration micellaire critique du Tween 80 dans le Baytron P est de  $2 \cdot 10^{-2}$  g/L. L'équilibre est atteint pour une concentration en Tween 80 de 0,3 g/L.

La tension superficielle atteinte à l'équilibre dans l'eau est inférieure à celle atteinte dans l'émulsion. Cette différence de l'ordre de 5 mN/m à l'équilibre peut s'expliquer par le fait qu'une partie du tensioactif doit être adsorbée sur le polymère. La tension superficielle atteinte à l'équilibre pour la solution de Baytron P traitée avec le Tween 80 est de 45 mN/m.

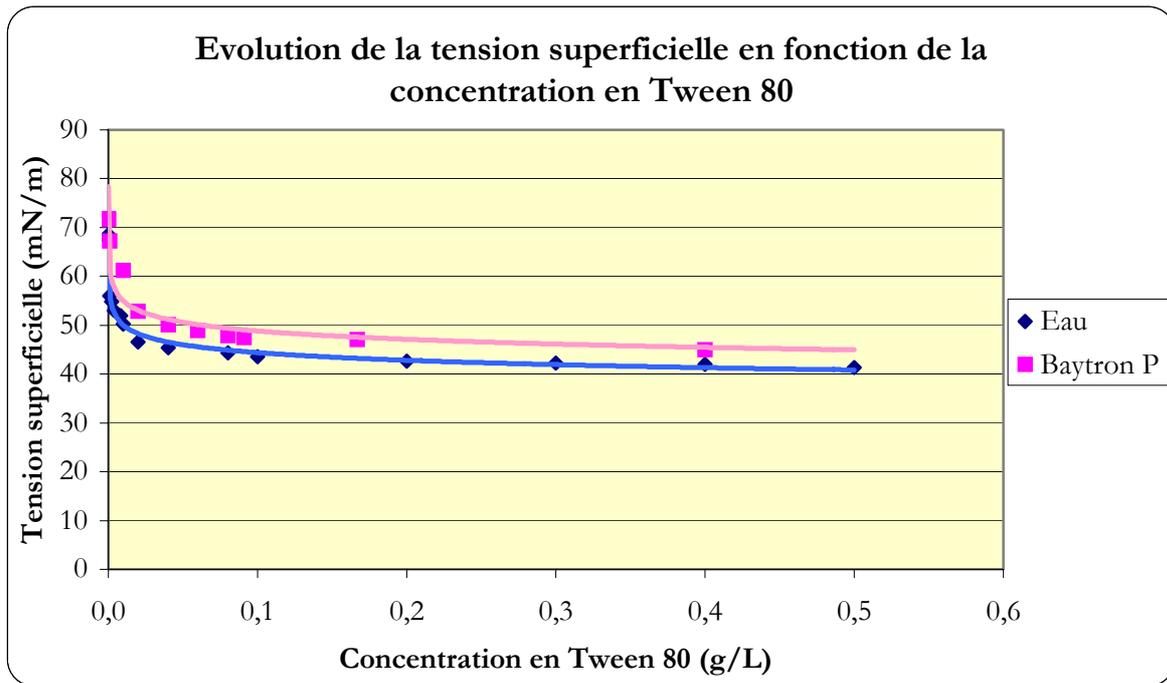


Figure (8-18) : tension superficielle du Baytron P en fonction de la concentration en Tween 80.

Cette valeur reste élevée pour servir de base à la formulation d'encre pour héliogravure ou flexographie qui plus est si le support d'impression est à base de polymère type PET ou PBT.

La figure (8-19) présente l'évolution de la viscosité de l'eau et du Baytron P en fonction de la concentration en Tween 80.

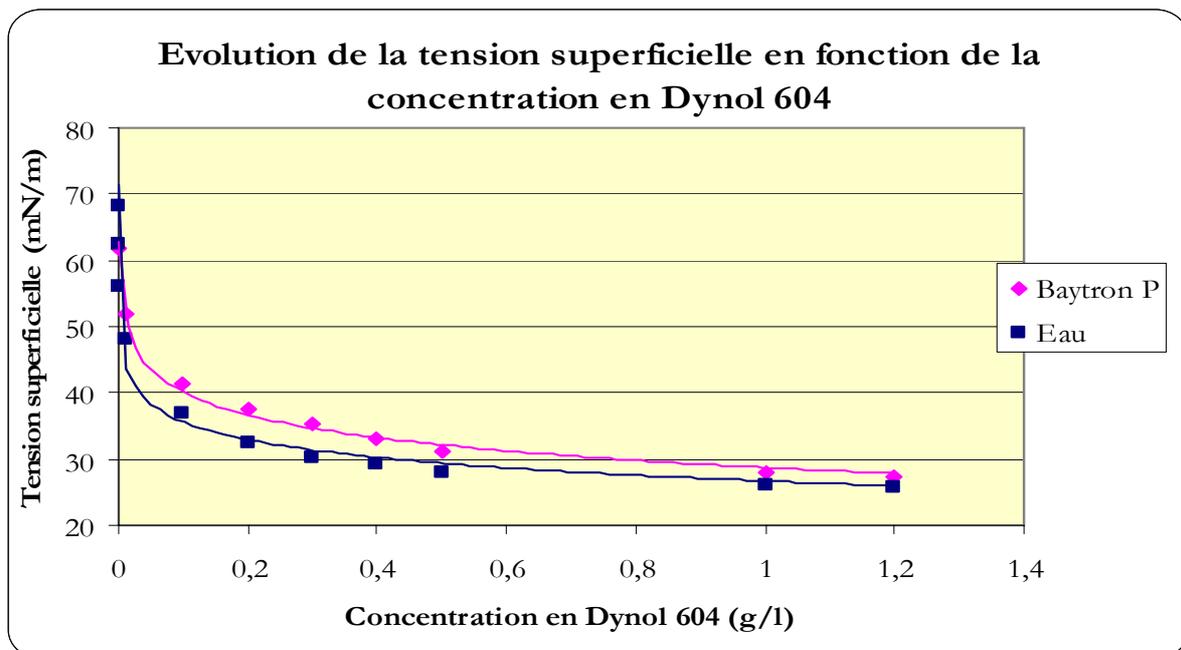


Figure (8-19) : tension superficielle du Baytron P en fonction de la concentration en Dynol 604.

La concentration micellaire critique du Dynol 604 dans le Baytron est de 0,1 g/L. L'équilibre est atteint pour une concentration en Dynol 604 de 1 g/L. Comme pour le Tween 80, la tension superficielle atteinte pour l'eau est inférieure à celle atteinte pour le Baytron. Par contre, la valeur d'équilibre est plus faible : 27,5 mN/m pour la formulation Baytron P + Dynol 604. Le Dynol 604 est beaucoup plus efficace que le Tween 80 pour nos applications.

Après avoir déterminé les tensions superficielles à l'équilibre du Baytron P lors d'ajout de deux tensioactifs, nous allons déterminer les valeurs pour les formulations finales : Baytron P + co-solvant. Nous allons pour cela comparer les valeurs de tension superficielle atteintes par les émulsions de Baytron P avec ou sans co-solvant lors de l'augmentation de la concentration en tensioactif.

La tension superficielle des émulsions de Baytron P n'est que très peu modifiée lors d'ajout de glycérol, l'équilibre est atteint pour une valeur de 68 mN/m (figure (8-12) page 144) . L'évolution de la tension superficielle de la solution Baytron P + Glycérol et du Baytron P seul sont très proches lors de l'augmentation de la concentration en tensioactif.

L'ajout d'éthylène glycol a une action plus marquée sur la tension superficielle du Baytron P. l'équilibre est atteint pour une valeur de 55 mN/m( figure (8-11) page 144). La figure (8-20) présente l'évolution de la tension superficielle du Baytron P avec et sans éthylène glycol (de concentration : 20% en masse) lors de l'augmentation de la concentration en Tween 80.

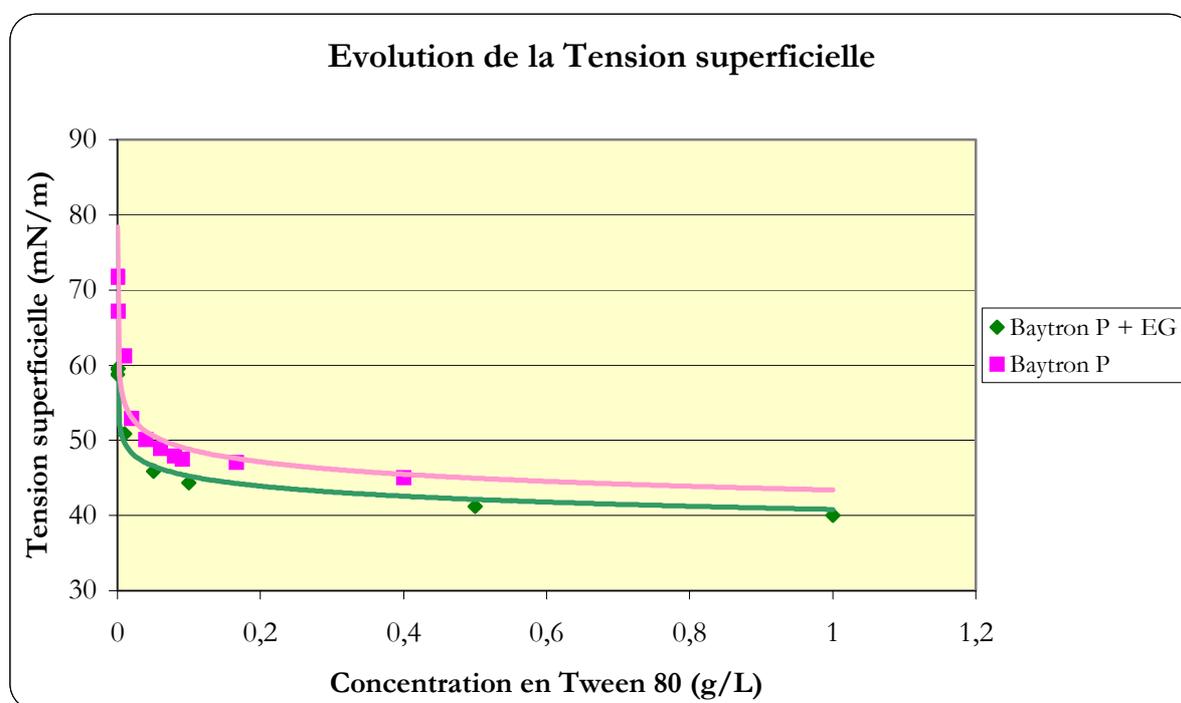


Figure (8-20) : tension superficielle du Baytron P avec ou sans éthylène glycol

Le Tween 80 agit de manière identique sur la tension superficielle du Baytron P avec ou sans éthylène glycol. La valeur limite atteinte lorsque 20 % en masse d'éthylène glycol ont été ajoutés est de 40 mN/m pour une concentration en Tween 80 de 1 g/L.

Le Tween 80 est plus efficace avec la présence d'éthylène glycol. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que l'éthylène glycol agit comme destructeur de structure micellaire car il a une forte affinité avec les parties hydrophiles du tensioactif, il en diminue donc l'efficacité. Karen M. Glenn [Glenn, 2005] a démontré que l'ajout d'éthylène glycol diminuait la Concentration Micellaire Critique du Tween 40 dans l'eau. Le Tween 40 est une molécule de la même famille que le Tween 80, il s'agit du polyoxéthylène sorbitan monopalmitate

Nous avons réalisé la même expérience avec le second tensioactif afin de déterminer la tension superficielle de la formulation finale avec l'éthylène glycol comme co-solvant et le Dynol 604 comme tensioactif.

La figure (8-21) présente l'évolution de la tension superficielle du Baytron P avec et sans éthylène glycol (de concentration : 20% en masse) lors de l'augmentation de la concentration en Dynol 604.

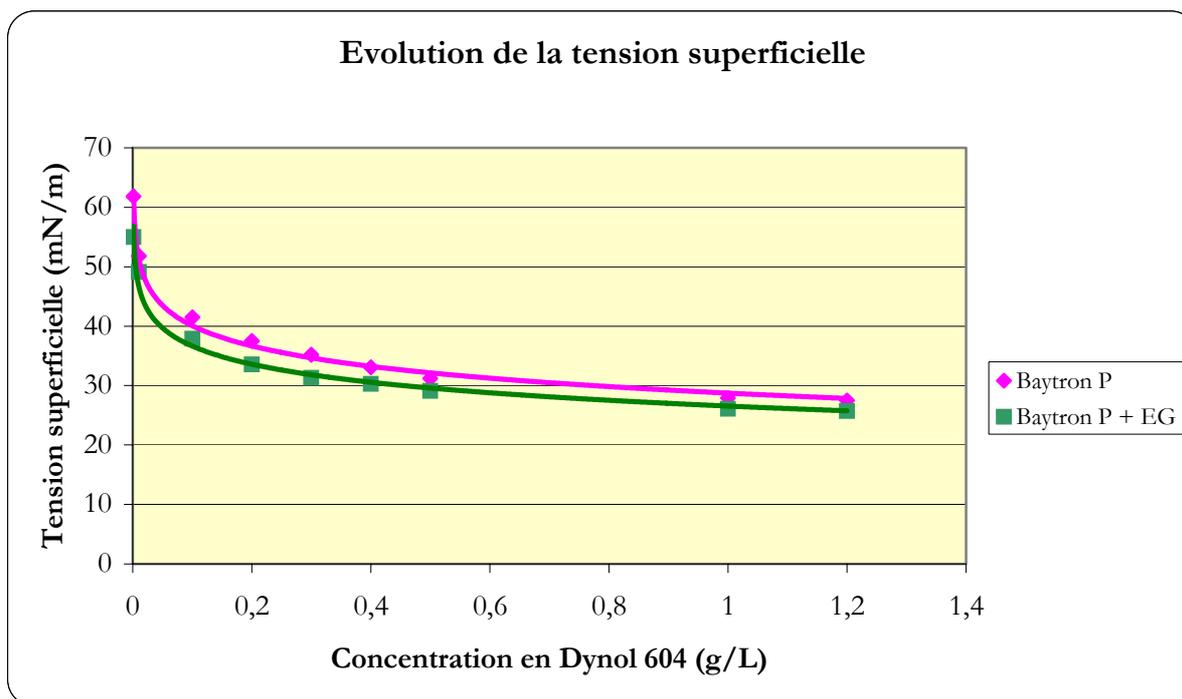


Figure (8-21) : tension superficielle du Baytron P avec ou sans éthylène glycol

Le Dynol 604 a la même action sur le Baytron P avec ou sans éthylène glycol. La tension superficielle de la solution avec éthylène glycol atteint une valeur limite proche de 26 mN/m pour une concentration en Dynol 604 de 1,2 g/L. Nous pourrions ajuster cette concentration en

fonction de la valeur de tension superficielle souhaitée pour l'encre finale. La présence d'éthylène glycol accentue l'efficacité du Dynol 604 comme précédemment pour le Tween 80.

### 2.5.3 - Conclusions sur la formulation d'encres conductrices à base de Baytron P.

L'étude de l'optimisation de la formulation d'encre conductrice polymère à base de Baytron P nous a permis de définir quatre formulations pour chaque émulsion ; le choix de la formulation finale sera déterminé par la caractérisation du film d'encre sec. La viscosité et la tension superficielle des émulsions commerciales ne permettent pas l'impression directe du Baytron P. Nous avons donc choisi d'ajouter un co-solvant de type polyalcool ainsi qu'un tensioactif pour adapter au mieux les propriétés de nos encres.

Le tableau (8-5) présente un résumé des caractéristiques des formulations.

Nom de l'encre de base	Co-solvant % massique	Tensioactif concentration (g/L)	Viscosité (mPa.s)	Tension Superficielle (mN/m)
Baytron P	Ethylène glycol à 20 %	Tween 80 1 g/L	73	40
Baytron P HC V4			91	
Baytron P HS			112	
Baytron P	Ethylène glycol à 20 %	Dynol 604 1 g/L	70	26
Baytron P HC V4			88	
Baytron P HS			109	
Baytron P	Glycérol à 15 %	Tween 80 1 g/L	149	44
Baytron P HC V4			189	
Baytron P HS			237	
Baytron P	Glycérol à 15 %	Dynol 604 1 g/L	146	27,5
Baytron P HC V4			186	
Baytron P HS			234	

Tableau (8-5) : caractéristiques des différentes formulations

Les mesures de résistance des films imprimés permettront d'affiner ces concentrations.

## 2.6 Formulation d'encre diélectrique

Un des composants électriques le plus simple à réaliser et à caractériser est la capacité. Il s'agit d'un empilement de trois couches : une conductrice, une isolante et la dernière conductrice. Pour réaliser de tels empilements, il nous fallait aussi formuler une encre aux propriétés isolantes compatibles avec les encres conductrices.

Différents polymères aux propriétés isolantes sont utilisés dans la littérature pour former la couche diélectrique de microcomposants électroniques organiques. Notre choix s'est porté sur le Poly(4-vinylphenol) ou PVP pour sa forte constante diélectrique ( $\epsilon = 3,3$ ) ainsi que sa forte solubilité dans de nombreux solvants organiques. L'éthylène glycol et l'isopropanol ont été retenus comme solvants. Le tableau (8-6) présente les valeurs de viscosité et de tension superficielle de ces deux solvants.

	Viscosité (mPa.s)	Tension superficielle (mN/m)
<b>Isopropanol</b>	2,2	22
<b>Ethylène Glycol</b>	20	48,43

Tableau (8-6) : caractéristiques des deux solvants utilisés pour l'encre isolante

L'étude de l'évolution de la tension superficielle des deux solvants en fonction de l'augmentation de la concentration en PVP a montré la faible influence du polymère isolant. Pour des concentrations en PVP de 200 g/L dans l'isopropanol et de 30 g/L dans l'éthylène glycol les valeurs de tension superficielle restent stables.

La figure (8-22) montre l'évolution de la viscosité de l'éthylène glycol en fonction de la concentration en PVP.

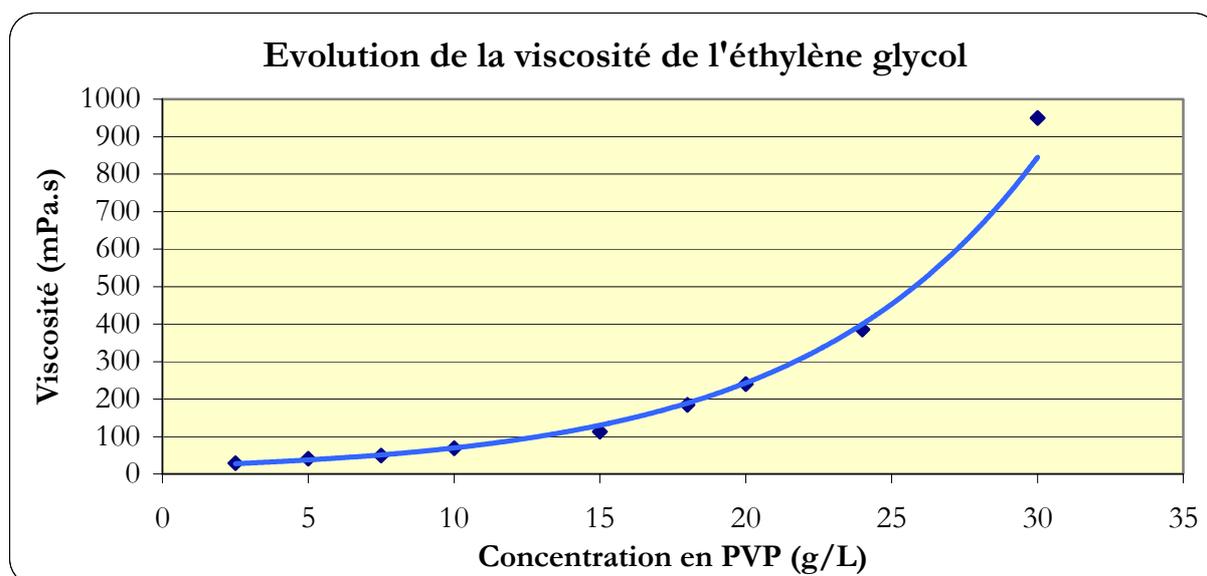


Figure (8-22) : viscosité de l'éthylène glycol en fonction de la concentration en PVP

La concentration maximale en PVP dans l'éthylène glycol pour formuler une encre dite « fluide » est de 20 g/L. Cette concentration ne doit pas dépasser 15 g/L lorsque la technique d'impression est l'héliogravure.

La figure (8-23) montre l'évolution de la viscosité de l'isopropanol en fonction de la concentration en PVP.

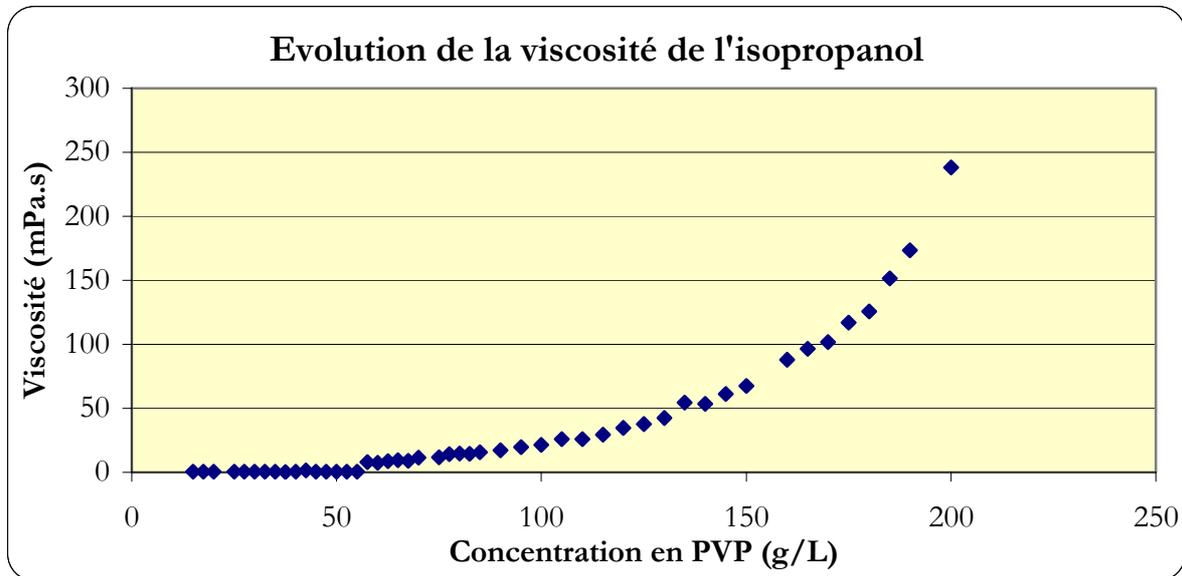


Figure (8-23) : viscosité de l'isopropanol en fonction de la concentration en PVP

Dans le cas de l'isopropanol, la concentration en PVP nécessaire à l'obtention d'une viscosité répondant aux exigences des techniques d'impression flexographie et héliogravure est beaucoup plus importante. Une viscosité de 100 mPa.s est atteinte pour une concentration en PVP de 170 g/L. L'encre destinée à la flexographie peut contenir 200 g/L de PVP.



## **Chapitre 3 :**

# **Etude des dépôts**

## Caractérisations des dépôts

Ce chapitre est consacré à la caractérisation des dépôts d'encre conductrice sur les différents supports. Nous traiterons dans un premier temps des impressions réalisées avec le procédé offset puis nous aborderons la caractérisation des dépôts d'encre plus fluide qui ont été imprimés en héliogravure pour la plupart et en flexographie pour une petite partie d'entre eux.

### 1 Dépôts d'encre offset.

#### 1.1 Réalisation des formes imprimantes.

La presse de laboratoire IGT C5 permet d'imprimer en report direct. Deux procédures sont envisageables : soit un blanchet est fixé sur la molette encreuse, après encrage l'encre est transférée directement sur le support d'impression, soit une plaque offset (sur laquelle a été copié le motif à imprimer) fixée sur la molette est encrée sur les rouleaux. L'image encrée est ensuite transférée sur le support d'impression.

Nous avons réalisé des impressions selon les deux procédures. Nous précisons l'utilité de transférer directement l'encre avec un blanchet lors de l'étude de la caractérisation des dépôts. Les formes imprimantes sont des plaques Toray waterless spécifiques pour le procédé offset sans mouillage. La préparation des formes imprimantes utilisées avec la presse IGT C5 comporte trois étapes qui ne sont pas toutes automatisées : à partir du fichier numérique décrivant l'image à imprimer, nous obtenons avec la flasheuse le film de photogravure du motif. Puis l'insolation de la plaque sur le châssis d'insolation UV permet de transférer le motif du film à la plaque. Enfin une étape de développement finalise la forme imprimante.

#### *Optimisation du temps d'insolation.*

Nous avons dans un premier temps déterminé le temps d'insolation optimal pour la copie plaque. Pour ce faire nous avons utilisé une gamme UGRA composée de motifs avec des micro-lignes et différents pourcentages de couverture.

La figure (9-1) présente une photographie de la gamme.

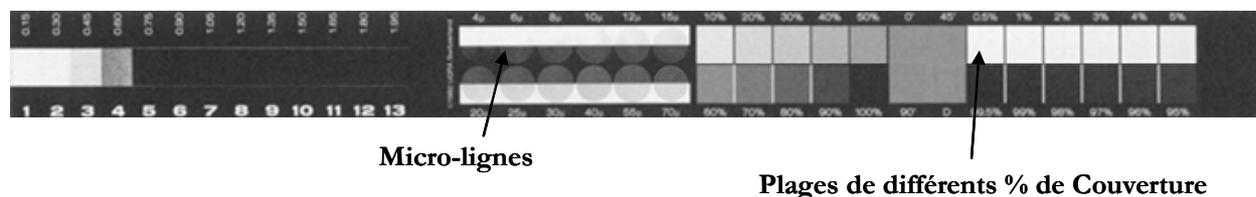


Figure (9-1) : gamme UGRA

Les micro-lignes permettent de définir la finesse de reproduction du procédé, les différents pourcentages de couverture permettent de mesurer l'élargissement du point de trame. Un temps d'insolation de 100 secondes nous a permis de reproduire des lignes de 6 microns, ainsi qu'un

pourcentage de couverture de 1% de manière homogène : ces valeurs correspondent à une haute qualité d'impression en production industrielle.

## 1.2 Caractérisations physiques des dépôts d'encre.

Dans un premier temps nous avons réalisé une étude comparative sur différents échantillons imprimés en modifiant les paramètres d'impression.

### 1.2.1 - Influence de la pression d'impression.

Lors de dépôts d'encre effectués sur la presse IGT C5, seule la pression d'impression peut être modifiée. Il s'agit de la pression exercée entre la forme imprimante (plaque ou blanchet) et le support à imprimer.

Cette série d'essais a pour objectif de montrer la relation entre la pression d'impression et la quantité d'encre transférée sur le support qu'il soit poreux ou lisse.

Des tests d'impression ont été réalisés sur du Poly-butylène téréphtalate ou PBT. La pression d'impression varie entre 100 N et 500 N. Les motifs ont une largeur de 150 micromètres. La figure (9-2) présente des photographies réalisées au microscope électronique à balayage (MEB) des différentes impressions.

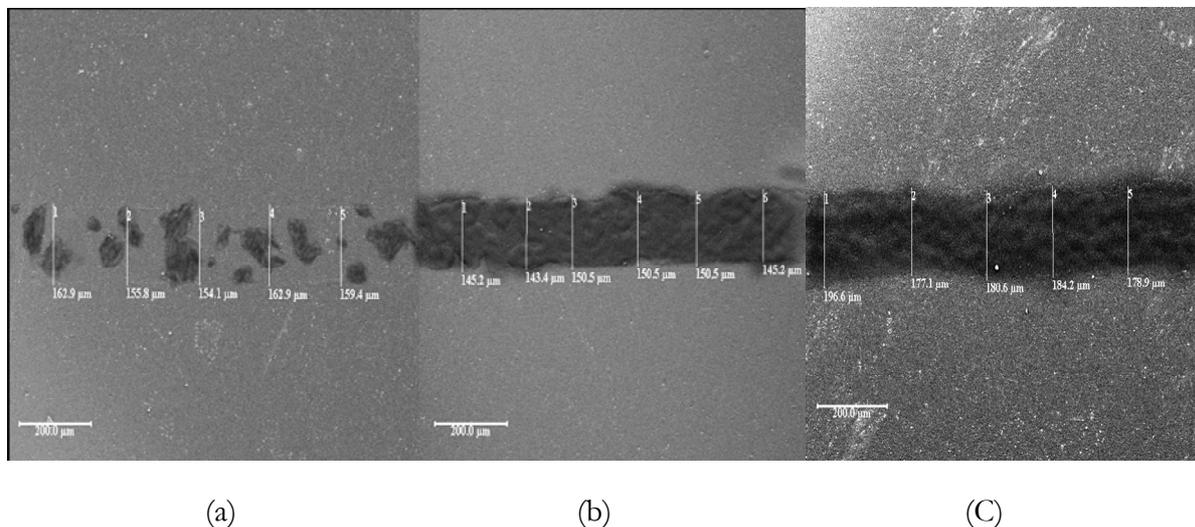


Figure (9-2) : photographies d'impression réalisées sur PBT avec une pression de 100 N (a), 300 N (b), et 500 N (c).

Remarque : les photographies ont été retouchées sur le logiciel Photoshop afin de mieux faire ressortir le contraste de l'encre.

D'un point de vue homogénéité du transfert, le dépôt réalisé avec une pression de 100 N est insuffisant. La pression est trop faible pour transférer correctement l'encre déposée sur la plaque. D'un point de vue reproduction du motif, la largeur du trait déposé pour une pression d'impression de 500 N est de 190 µm en moyenne. L'élargissement du motif est de près de 40 % ce qui est beaucoup plus que les valeurs classique en offset (15 %).

Nous avons réalisé des photographies au MEB (figure 9-3) des trois impressions vue en coupe verticale afin de pouvoir comparer les épaisseurs déposées.

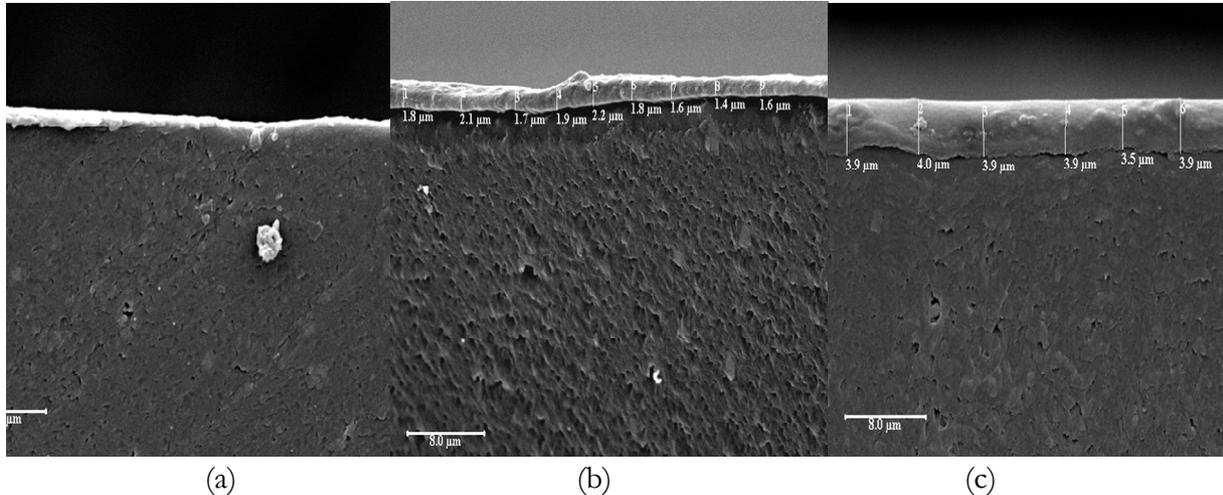


Figure (9-3) : photographies de coupe d'impression réalisées sur PBT avec une pression de 100 N (a), 300 N (b), et 500 N (c).

La vue en coupe des impressions confirme les remarques faites précédemment. Pour une pression d'impression de 100 N, il est difficile de caractériser la très faible épaisseur du film déposé. Pour une pression de 300 N l'épaisseur du film varie entre 1,4  $\mu\text{m}$  et 2,1  $\mu\text{m}$  ; elle est comprise entre 3,5  $\mu\text{m}$  et 4  $\mu\text{m}$  lorsque la pression appliquée est de 500 N. Ces résultats confirment que la plus grande quantité d'encre est transférée pour la plus forte pression appliquée et que ceci est vérifié pour des supports non poreux.

Nous pouvons émettre deux hypothèses pour tenter d'expliquer la non homogénéité du film d'encre sec (figure (9-3a)). Tout d'abord il faut rappeler que l'encre offset noire électroconductrice est une encre à séchage « coldset » ; la formation du film d'encre sec est assurée en grande partie par infiltration du véhicule dans le support.

Le support d'impression lors de cette série d'essais est un plastique fermé : le véhicule ne peut donc pas s'infiltrer, ce qui explique l'élargissement important du motif imprimé. Le séchage s'effectue alors par évaporation ; le temps nécessaire à l'obtention d'un film d'encre sec est beaucoup plus important. La seconde hypothèse que nous pouvons émettre est le mode de préparation des échantillons en coupe : une lame de rasoir vient découper le film d'encre puis le plastique. Sur la figure (9-3a) nous pouvons voir que l'encre « bave » légèrement à l'extrême gauche de la photographie.

Dans les conditions expérimentales, il faudra appliquer une pression d'impression de 300 N pour obtenir une bonne reproduction du motif initial ainsi qu'un bon recouvrement. En effet, pour une pression de 500 N, la masse d'encre transférée est plus importante mais l'élargissement du motif est très important.

### 1.2.2 - Influence de l'encrage.

Nous avons étudié l'influence que pouvait avoir l'encrage du blanchet au contact du rouleau encreur. Pour chaque support, nous avons fait une série de mesures en déposant  $0.5 \text{ cm}^3$  d'encre sur le rouleau encreur et appliqué une pression d'encrage de 300 N. Nous avons mesuré la quantité d'encre déposée en faisant varier le temps d'encrage de 5 secondes à 1 minutes avec des intervalles de temps croissants.

Afin de déterminer la quantité d'encre déposée sur le support d'impression, il nous faut peser la molette habillée de la forme imprimante (un blanchet) avant encrage, après encrage puis après impression. Nous pouvons ainsi calculer la quantité d'encre déposée sur le support. Il est à noter que cette série de mesures a été réalisée avec des films d'encre imprimés en aplat.

#### 1.2.2.1 - Caractérisation du transfert d'encre.

Le transfert d'encre est caractérisé par la masse d'encre transférée au support en fonction de la masse d'encre initialement déposée sur la molette d'encrage. Le transfert va être géré par deux phénomènes : le coefficient de scission du film d'encre d'une part, et la masse d'encre immobilisée dans le support après transfert. La figure (9-4) présente la masse d'encre transférée sur le support en fonction de la masse d'encre sur la molette d'encrage.

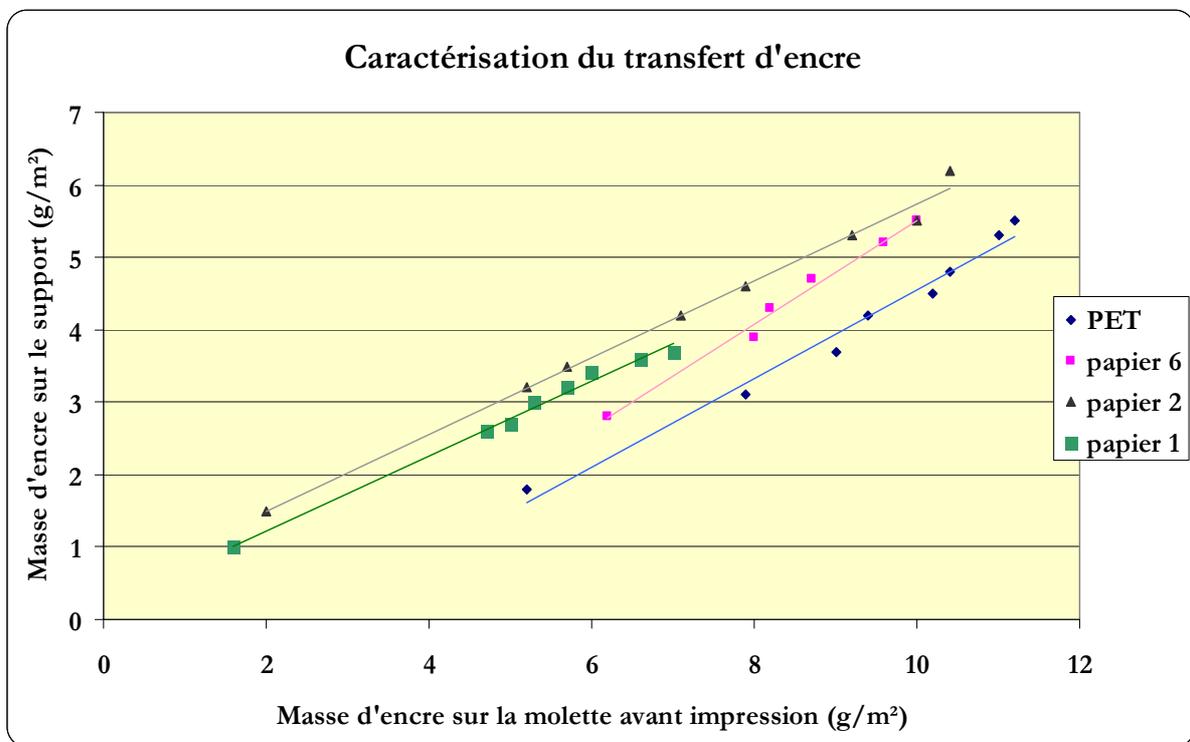


Figure (9-4) : représentation du transfert d'encre pour 4 supports.

Walker et Fetsko ont présenté en 1955 le modèle mathématique le plus connu expliquant le transfert d'encre entre un blanchet et un support papier. Ils établissent ainsi une relation entre la quantité d'encre à transférer et la quantité d'encre effectivement transférée sur le support. La relation initiale a été remaniée de nombreuses fois notamment pour tenir compte de l'influence de l'état de surface du papier. Nous présentons ici la relation de Kananen.

$$y = (1 - e^{-kx}) \left\{ \underbrace{b(1 - e^{-x/b})}_A + f \left[ \underbrace{x - b(1 - e^{-x/b})}_B \right] \right\} \quad (\text{Kananen, 2003})$$

Avec : y la masse d'encre transférée par unité de surface,  
 k une constante représentant le lissé du papier,  
 x est l'épaisseur du film d'encre sur la plaque,  
 b est la capacité maximale de la surface du papier à immobiliser de l'encre  
 et f est la fraction d'encre transférée dans la zone de pincement.

Les trois constantes (k, b et f) augmentent lorsque la pression appliquée pendant l'impression augmente et lorsque la vitesse diminue. En particulier, k augmente pour de forts lissés et diminue lorsque la rugosité du papier augmente. Le premier terme entre parenthèses (A) dépend de la fraction de la surface du papier en contact avec l'encre et le second terme entre crochets (B) indique la quantité d'encre transférée par unité d'aire.

Cette équation suggère que le contact entre l'encre et le papier est incomplet pour de très faibles épaisseurs de film d'encre mais croît rapidement avec l'augmentation de l'épaisseur de film. Les termes exponentiels deviennent très petits lorsque l'épaisseur du film d'encre (x) sur la plaque (ou sur le blanchet en transfert direct) devient grande.

Le coefficient de scission d'encre (souvent exprimé en pourcentage) est représenté graphiquement par la pente de la droite.

Le tableau (9-1) présente les pourcentages de transfert d'encre pour les différents supports étudiés ainsi que l'ordonnée à l'origine des droites.

Support	Pourcentage de transfert d'encre	Ordonnée à l'origine	coefficient de confiance R <sup>2</sup>
PET	56 %	- 1,58	0,98
Papier 6	66 %	- 1,65	0,99
Papier 2	52 %	0,44	0,99
Papier 1	50 %	0,18	0,99

Tableau (9-1) : pourcentage de transfert d'encre

Nous pouvons établir plusieurs remarques concernant cette étude :

- Le coefficient de transfert avec le support jet d'encre (papier 6) est supérieur à celui avec le PET. Le transfert est plus important pour un support plus rugueux.
- Les ordonnées à l'origine positive des papiers 1 et 2 mettent en évidence les incertitudes de mesures des masses d'encre ou la partie d'encre immobilisée dans le support. Le papier 1 est beaucoup plus lisse que le 2. L'encre ne peut être transférée ( $y > 0$ ) si il n'y a pas d'encre sur le blanchet ( $x = 0$ ) !
- Une abscisse à l'origine positive traduit la capacité du support à immobiliser l'encre.
- L'abscisse à l'origine des droites obtenues, même s'il s'agit d'une valeur fictive, a une signification : dans la mesure où les pentes de nos droites ont des valeurs relativement proches, une abscisse à l'origine plus faible signifie qu'il faut moins d'encre pour arriver au même transfert sur le support.
- L'épaisseur du film d'encre dans la zone de pincement participe aux pressions qui s'exercent lors du transfert. Plus le film d'encre est épais et plus les pressions augmentent. Inversement, si le film d'encre est très fin, la pression est insuffisante, le transfert se fait mal, voire pas du tout. Les valeurs autour du point de coordonnées (0,0) ne sont pas accessibles et peu fiables.
- Il faut noter également que le transfert d'encre selon le support n'est pas linéaire sur tout le domaine étudié ; en particulier pour les faibles valeurs de transfert d'encre ainsi que pour les plus fortes.
- Les papiers 1 et 2 sont comparativement plus rugueux que le papier 6 et que le PET. Ils ont un coefficient de transfert plus faible et donc nécessitent moins d'encre dans la batterie pour obtenir le même dépôt. D'un point de vue industriel, ce dernier cas est plus favorable, surtout si les encres utilisées ont un coût élevé.

#### **1.2.2.2 - Détermination du temps d'encrage optimal.**

La dernière série d'essais concernant le temps d'encrage consiste à déterminer le temps d'encrage optimal pour chaque support. En d'autres termes, nous avons mesuré la quantité d'encre transférée aux supports lorsque le temps d'encrage de la molette augmentait.

La figure (9-5) présente la masse d'encre déposée sur le support en fonction du temps d'encrage pour une pression de 300 N sur différents supports.

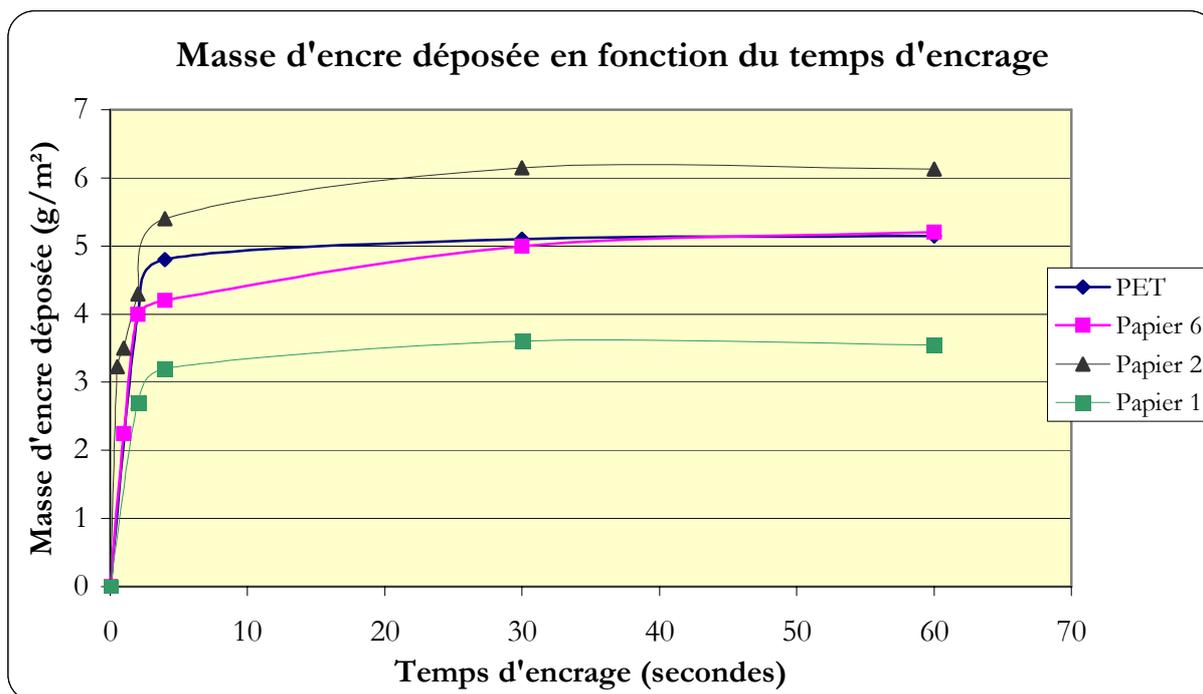


Figure (9-5) : masse d'encre déposée sur le support en fonction du temps d'encrage

Nous remarquons que la masse d'encre déposée augmente puis atteint un plateau. Pour les temps d'encrage élevés (supérieur à 30 secondes) la quantité d'encre transférée au support est stable. Nous avons choisi un temps d'encrage de 30 secondes afin d'être sûr que la masse d'encre déposée est maximale.

Cette étude nous a permis de déterminer la masse d'encre déposée maximale. Un temps d'encrage optimal a ainsi été défini pour chaque support.

### 1.2.3 - Caractérisations électriques des dépôts

La caractérisation électrique des dépôts consiste à mesurer la résistance de surface de chaque échantillon imprimé. Une dizaine de mesures sont réalisées afin d'obtenir une valeur de résistance significative. Les essais ont été réalisés dans un premier temps avec un système deux pointes composé d'un ohmmètre et de deux électrodes fixées sur un support en plexiglas. Des mesures comparatives ont pu être effectuées avec un système à 4 pointes en fin de thèse.

Nous avons réalisé des mesures de résistances sur les quatre supports étudiés préalablement. Les valeurs déterminées pour le support en PET sont supérieures à  $20 \cdot 10^6$  ohms, elles ne seront pas exploitées. Nous pouvons expliquer la faible conductivité des films imprimés sur le PET par le mode de séchage de l'encre SICPA (coldset).

Le vernis qui est le véhicule de l'encre est isolant. Le vernis n'étant pas éliminé par infiltration, il va sécher en surface en entourant partiellement les particules conductrices.

Lors du dépôt sur une surface fermée, le pourcentage de particules conductrices dans le film sec qui sont en contact les unes avec les autres est moins important, le motif imprimé est donc moins conducteur.

La figure (9-6) présente les résistances mesurées sur les films d'encre imprimés sur les supports papiers pour différentes masses d'encre transférées.

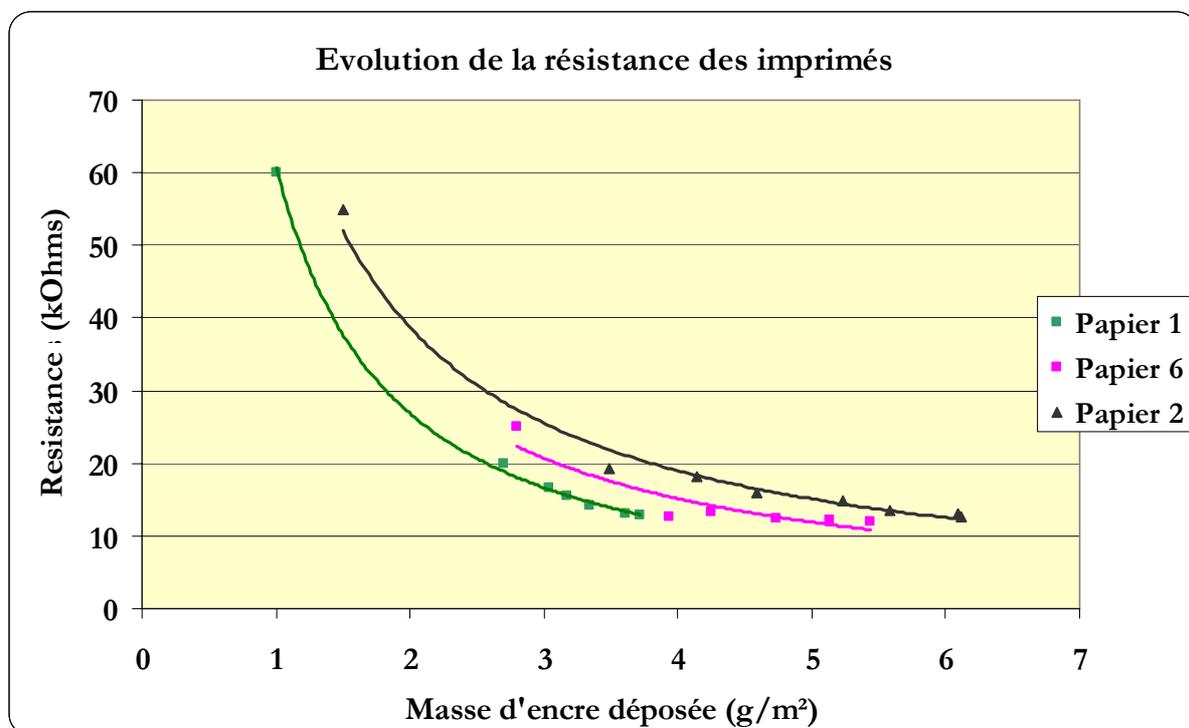


Figure (9-6) : évolution de la résistance des films d'encre.

La résistance minimale mesurée est quasi identique pour les différents supports, elle est proche de 10kOhms. La grande différence vient de la quantité d'encre déposée sur chaque support ainsi que de la plus ou moins forte décroissance de la résistance en fonction de la masse d'encre.

- Les impressions réalisées sur le papier 6 (papier spécifique pour les impressions jet d'encre) ont une résistance très peu variable en fonction de la masse d'encre déposée. Plusieurs hypothèses peuvent être émises ; tout d'abord la structure elle-même du support jet d'encre : un papier spécifiquement élaboré pour l'impression jet d'encre possède des caractéristiques bien spécifiques pour éviter le « rebond » des gouttes d'encre lorsqu'elles atteignent la surface. Une couche de quelques microns a pour but de figer l'encre. Sous cette couche spécifique, une couche barrière empêche la diffusion dans le média.

Ensuite lors des tests réalisés dans le chapitre consacré à l'étude de la surface nous avons pu caractériser le papier 6 comme peu rugueux (comparativement aux autres supports étudiés) mais ayant une perméabilité très élevée, ces caractéristiques peuvent expliquer une meilleure infiltration du véhicule de l'encre.

De plus au vu des valeurs mesurées, il semblerait que la résistance minimale soit atteinte plus rapidement pour ce support ce qui peut également être expliqué par une infiltration plus importante du véhicule (papier microporeux).

La figure (9-7) présente une photographie en coupe réalisée au microscope à balayage électronique d'une impression de l'encre noire électroconductrice sur le papier 6.

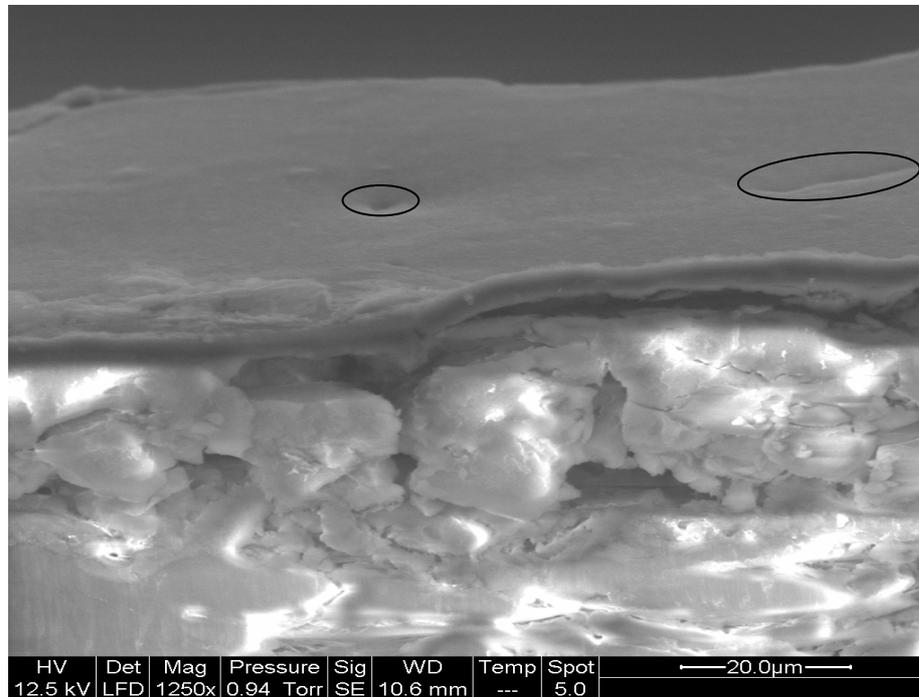


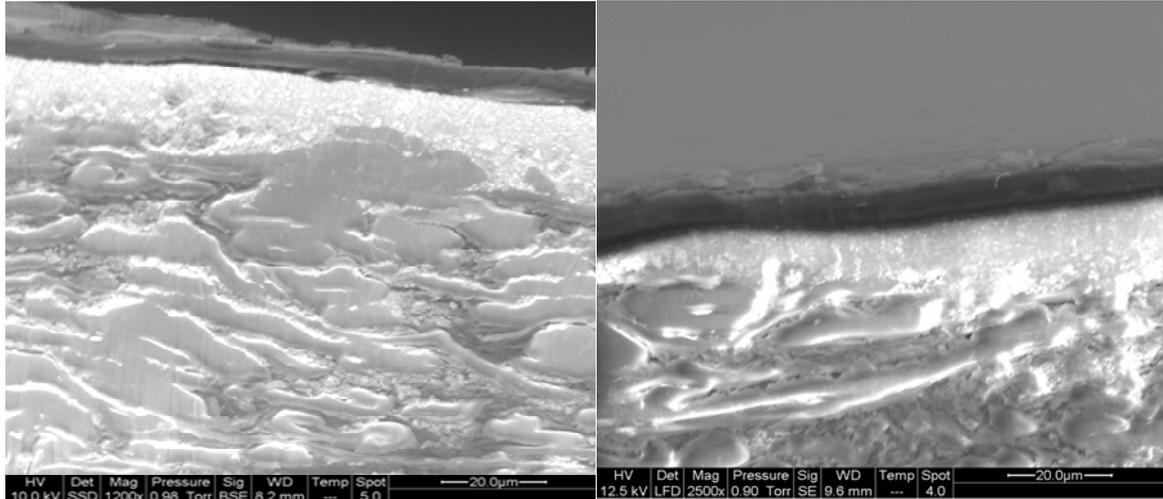
Figure (9-7) : photographie de la couche d'encre sur le papier 6.

Les cercles entourent les rares défauts observés sur la surface du dépôt d'encre.

- D'une manière générale les impressions réalisées sur le papier 2 conduisent moins que celles réalisées sur le papier 1 pour une même masse d'encre. Nous pouvons expliquer ce phénomène car le papier 2 est plus rugueux alors que les deux supports ont une perméabilité très proche.

La forte rugosité (en comparaison des autres supports étudiés) du papier 2 permet de transférer une masse d'encre plus importante. L'encre piégée dans la rugosité et la porosité du support papier ne participe pas à la conduction, il faut plus d'encre pour arriver aux mêmes résultats. Finalement pour un transfert d'encre de 4 à 6 g/m<sup>2</sup> la résistance des films imprimés s'approche de la valeur limite.

La figure (9-8) présente des photographies en coupe réalisées au microscope électronique à balayage des supports 1 et 2 encrés.



Papier 1

Papier 2

Figure (9-8) : photographies en coupe des papiers 1et 2

Sur la photographie du papier 1 nous pouvons nous apercevoir qu'un couchage et un calandrage a été effectué en surface ce qui explique la faible rugosité et la valeur élevée du lissé Bekk. La couche d'encre ne diffuse pas dans le matériau.

La qualité de la coupe réalisée sur le papier 2 est moins bonne mais nous pouvons distinguer la couche et une plus grande rugosité.

### 1.3 Conclusions

Le choix du support lors d'impression d'encre conductrice est primordial. Un support rugueux permet de transférer plus d'encre mais la résistance du film est plus importante par manque d'homogénéité.

Le dépôt sur un support lisse induit une résistance du film d'encre moins importante pour une même quantité d'encre transférée. Au final, il doit être retenu que pour imprimer avec une encre conductrice, lors du choix du papier, il faut faire un compromis entre la conductivité souhaitée (papiers lisses) et le transfert (papiers rugueux). D'après nos résultats, le papier jet d'encre semble idéal tant pour la conductivité que pour le pourcentage de transfert.

Le transfert de l'encre spécialement formulée pour l'offset est bien connu et assez bien maîtrisé. Cependant, la formulation des encres offset est complexe et les encres à base de polymère conducteur n'ont pu être complètement développées dans cette étude.

Cependant, l'université de Chemnitz a récemment imprimé en offset des motifs conducteurs à base de Baytron P sur support plastique, en partenariat avec Bayer AG.

La figure (9-9) présente une impression d'encre à base de PEDOT par offset

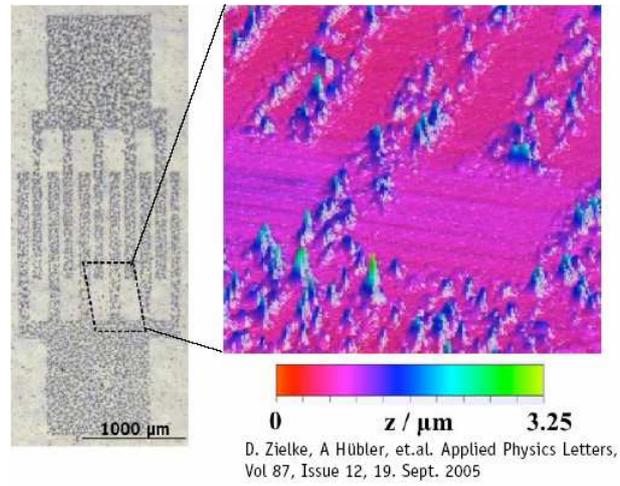


Figure (9-9) : impression des électrodes Source et Drain en offset

Le principal défaut des impressions semble être la forte dispersion en terme de rugosité qui se retrouve dans les couches supérieures lors d'un empilement (Kempa, 2006). Cette étude préconise l'utilisation de l'héliogravure pour la première couche d'un empilement pour former un microcomposant.

## 2 Dépôts d'encre en héliogravure:

La plus grande partie des dépôts imprimés avec les encres fluides a été réalisée en héliogravure. Nous avons dans un premier temps imprimé les encres commerciales (encre à pigments métalliques et encre Panipol) afin de déterminer les conditions optimales d'impression. Il est à noter que les caractéristiques mesurées lors de l'étude de la formulation des encres nous permettent de penser que l'encre à base de polyaniline peut être imprimée en héliogravure. En ce qui concerne l'encre à base de pigments métalliques, bien que la viscosité soit trop importante en théorie pour pouvoir réaliser de bonnes impressions avec la presse héliogravure, nous avons pu transférer cette encre sur des supports plastiques et papiers. Dans un second temps nous avons déterminé la formulation d'encre à base de PEDOT s'avérant la plus adaptée pour une impression en héliogravure. Pour ces essais seuls deux types de support ont été retenus, le PET 2 et le papier 6.

### 2.1 Formes imprimantes :

Une forme imprimante est disponible au laboratoire. Il s'agit d'une forme test fournie avec la presse de laboratoire IGT sur laquelle nous avons réalisé nos essais

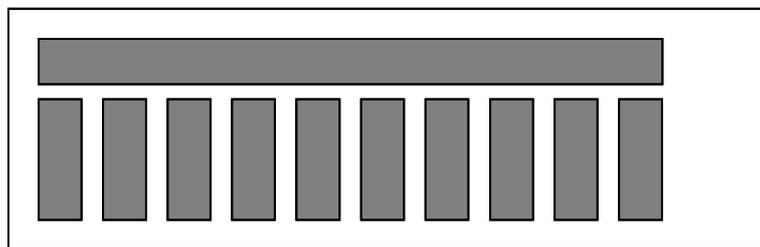


Figure (9-10) : représentation de la forme test héliogravure (référence : 402.153.432)

La résolution de cette forme test est de 70 lignes par centimètre.

Elle est composée de 11 cellules gravées de profondeur variable. Dix zones d'impression de surface identique ont des profondeurs d'alvéoles différentes de 33 microns à 11 microns. Une série de cellules possède des profondeurs d'alvéoles variables dans la longueur de 33 à 11 microns. L'angle de gravure est de 120 degrés. Cet angle correspond à l'ouverture de alvéoles.

Nous avons fait réaliser une autre forme imprimante plus adaptée à l'impression de microcomposants électroniques. La résolution de cette forme imprimante est de 200 lignes par centimètre. Le motif est décomposé en deux : une partie pouvant servir de forme imprimante à une capacité, la seconde représentant les quatre couches d'un transistor organique à effet de champ. Différentes structures existent pour fabriquer un transistor à effet de champ en fonction de la disposition des couches fonctionnelles. Comme nous l'avons précisé auparavant, les

couches fonctionnelles sont au nombre de quatre : deux couches conductrices (qui sont les électrodes), une couche semi-conductrice et une couche isolante.

La figure (9-11) présente un schéma en coupe des différentes structures envisageables pour un transistor organique à effet de champ (OFET).

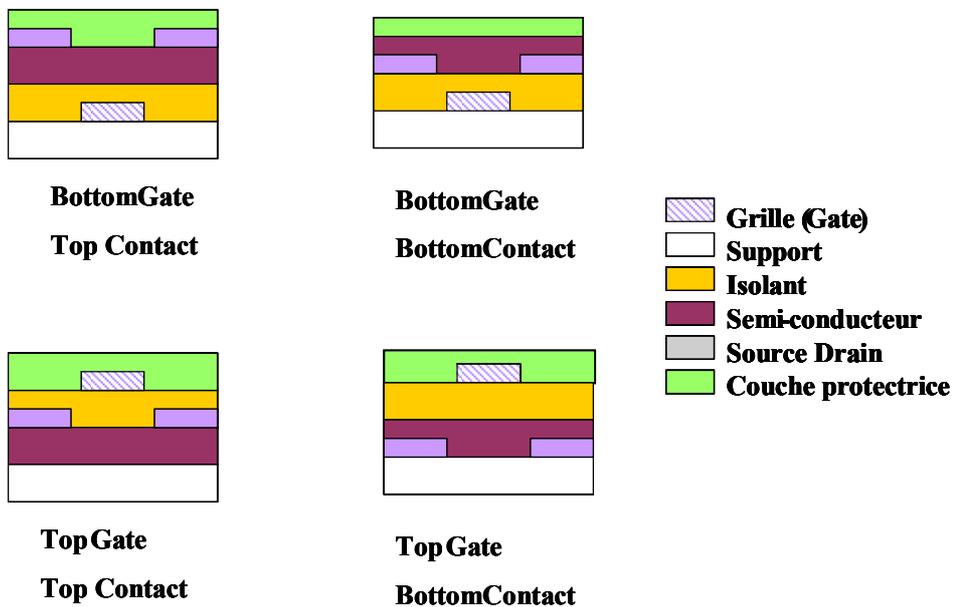


Figure (9-11) : présentation des différentes structures d'un transistor organique à effet de champ

Le nom donné aux quatre structures est fonction de la disposition des différentes couches :

- La place de l'électrode de *Grille* (gate) en première ou en dernière couche (Bottom ou top)
- La place des deux électrodes *Source* et *Drain* par rapport à la couche semi-conductrice

Les électrodes *Grille*, *Source* et *Drain* sont conductrices. Les deux électrodes *Source* et *Drain* doivent être sur le même plan.

Le canal séparant les deux électrodes *Source* et *Drain* est la partie du transistor qui doit être reproduite avec le plus de précision. La configuration « Top Gate Bottom Contact » est la plus courante. Cette configuration permet de déposer les deux électrodes source et drain directement sur le support, l'espace (ou canal) qui existe entre les deux électrodes est sans aucun doute la partie la plus importante du transistor. Le dépôt sera beaucoup plus précis lorsqu'il sera effectué directement sur le support que sur une couche préalablement déposée.

La capacité est un composant électronique beaucoup plus simple, elle est composée de trois couches, deux conductrices séparées par une isolante. La figure (9-12) présente un schéma en coupe d'une capacité.

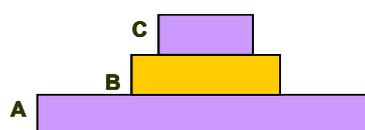
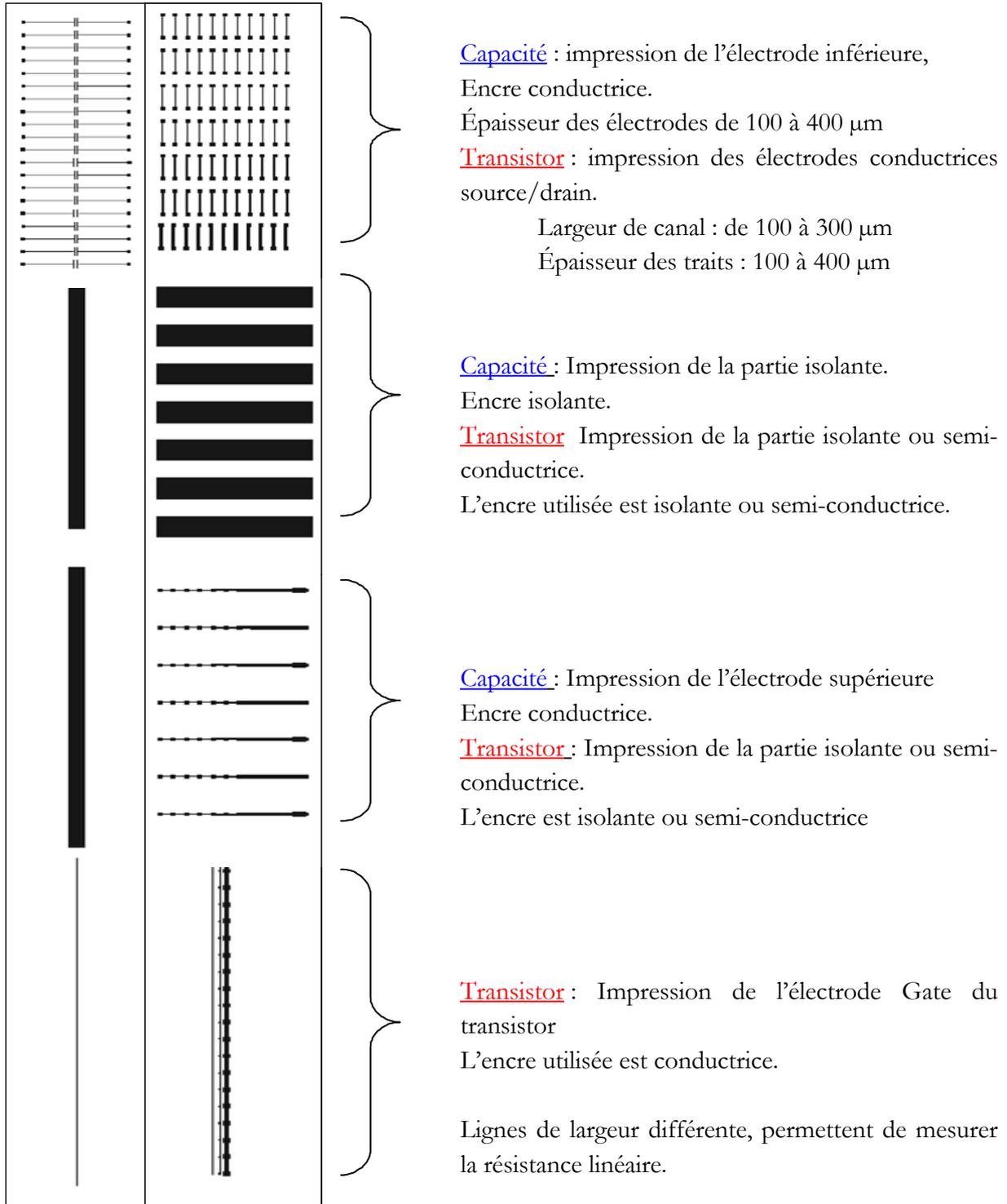


Figure (9-12) : schéma d'une capacité

La figure (9-13) représente la forme test que nous avons fait réaliser. La partie gauche correspond au transistor, la partie droite à la capacité.



## 2.2 Impressions.

Lors des impressions deux paramètres ont été optimisés : la pression et la vitesse d'impression. Pour chaque encre il a été défini les valeurs permettant d'obtenir les résistances de films les plus faibles (ce qui implique une conductivité d'autant plus élevée). Un support papier a été retenu, il s'agit du papier jet d'encre. Les encres ont également été imprimées sur les différents supports plastiques.

### 2.2.1 – Encre Panipol.

Les premières impressions ont été réalisées avec la forme imprimante IGT et l'encre Panipol. Les mesures de résistance ont été réalisées pour des profondeurs d'alvéoles de 33 microns (motif qui représente un aplat). La figure (9-14) présente les résistances des motifs imprimés sur le papier 6 en fonction de la force d'impression et de la vitesse d'impression.

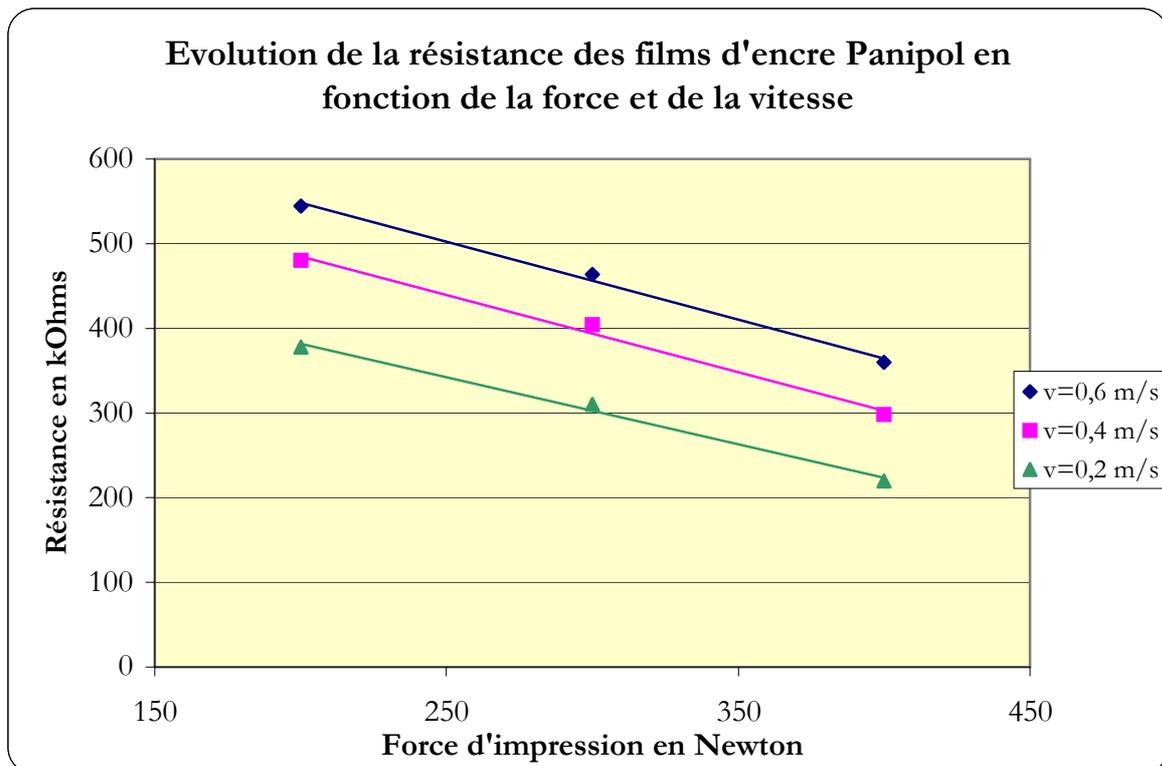


Figure (9-15) : évolution de la résistances des films d'encre Panipol imprimés sur papier 6

La résistance des films d'encre diminue lorsqu'on augmente la force d'impression. En héliogravure, une vidange des cellules de bonne qualité est l'étape primordiale du bon transfert de l'encre sur le support. Lorsque l'on augmente la force d'impression le transfert d'encre est plus important ce qui implique une résistance de film plus faible lors d'utilisation d'encre conductrice. Pour une force identique lorsque la vitesse d'impression diminue, nous pouvons observer une décroissance de la résistance des films d'encre imprimés.

En héliogravure, le principe de l'impression consiste à vider l'encre contenue dans les cellules ; lorsque la vitesse d'impression est élevée, les cellules se vident moins bien.

Une vitesse d'impression plus faible permet donc une impression plus homogène ; lorsque l'encre a des propriétés de conduction, la résistance du film imprimé est plus faible.

L'encre à base de polyaniline vieillit mal à l'air, les tests électriques montrent que les motifs imprimés sur papiers possèdent une résistance moyenne de l'ordre de la centaine de kOhms lorsqu'ils viennent d'être imprimés. La couleur des motifs est celle de l'encre : vert émeraude. Des tests électriques réalisés 96 heures après impression montrent une résistance infinie qui s'allie à un changement de couleur, passage au bleu-violet après une semaine. Le changement de couleur des motifs indique une modification de la structure de la polyaniline. Nous avons présenté les différents états de la polyaniline dans le chapitre traitant des propriétés électriques des matériaux. Seul le sel vert d'émeraldine possède des propriétés de conduction, pour rappel cet état est obtenu par protonation de la forme semi-oxydée appelée base d'émeraldine.

La figure (9-16) présente des photographies de films d'encre à base de polyaniline. La photographie (a) a été prise juste après impression, la photographie (b) une semaine après. La différence de couleur est flagrante.

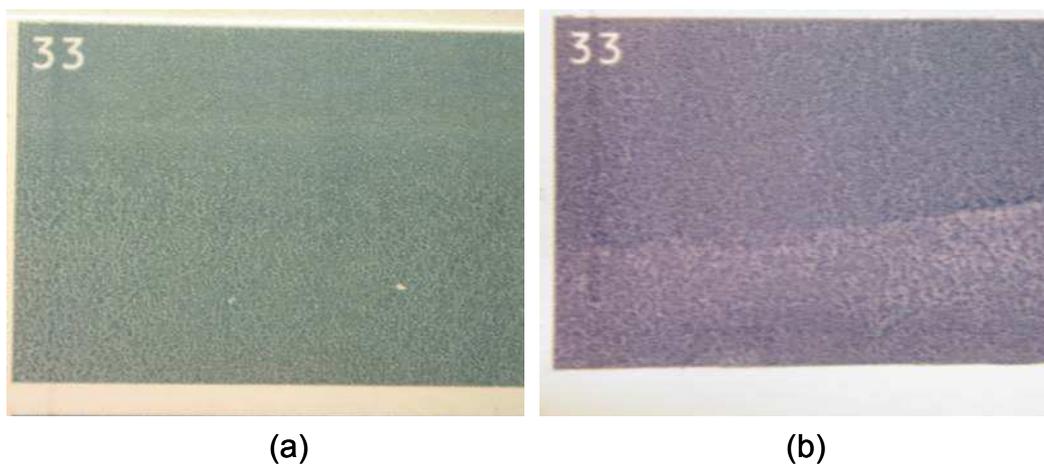


Figure (9-16) : photographies des impressions à base de polyaniline.

Les résistances obtenues avec notre système d'impression sont relativement élevées ; ce qui ne permet pas d'envisager des motifs multicouches avec cette encre car les performances des systèmes imprimés seraient de très mauvaise qualité. Si toutefois nous voulions utiliser cette encre, une des solutions pour permettre une utilisation de la polyaniline serait d'encapsuler les motifs pour éviter le contact à l'air

## 2.2.2 - Encre à base de pigments métalliques

L'encre à base de pigments métalliques (Argent) est une encre formulée pour des impressions flexographiques. La viscosité n'est donc pas adaptée à l'héliogravure ; elle est de 223 mPa.s alors que la gamme préconisée pour les encres héliogravure est de 40 mPa.s à 100 mPa.s. Cette plage doit être respectée pour des encres d'imprimerie classiques ; le rendu visuel n'étant pas la priorité en électronique imprimée, nous avons réalisé des impressions puis mesuré la résistance des films d'encre.

Malgré une viscosité théoriquement trop élevée, l'encre est transférée. Visuellement les films ont un aspect homogène.

Les premières séries d'essais ont été imprimées à l'aide de la forme imprimante IGT sur le PET et sur le papier 6. Les résistances ont été mesurées sur les motifs imprimés avec des alvéoles de 33 microns de profondeur. La figure (9-17) présente l'évolution de la résistance des films imprimés avec l'encre Xink à pigments métalliques sur le PET en fonction de la force et de la vitesse d'impression.

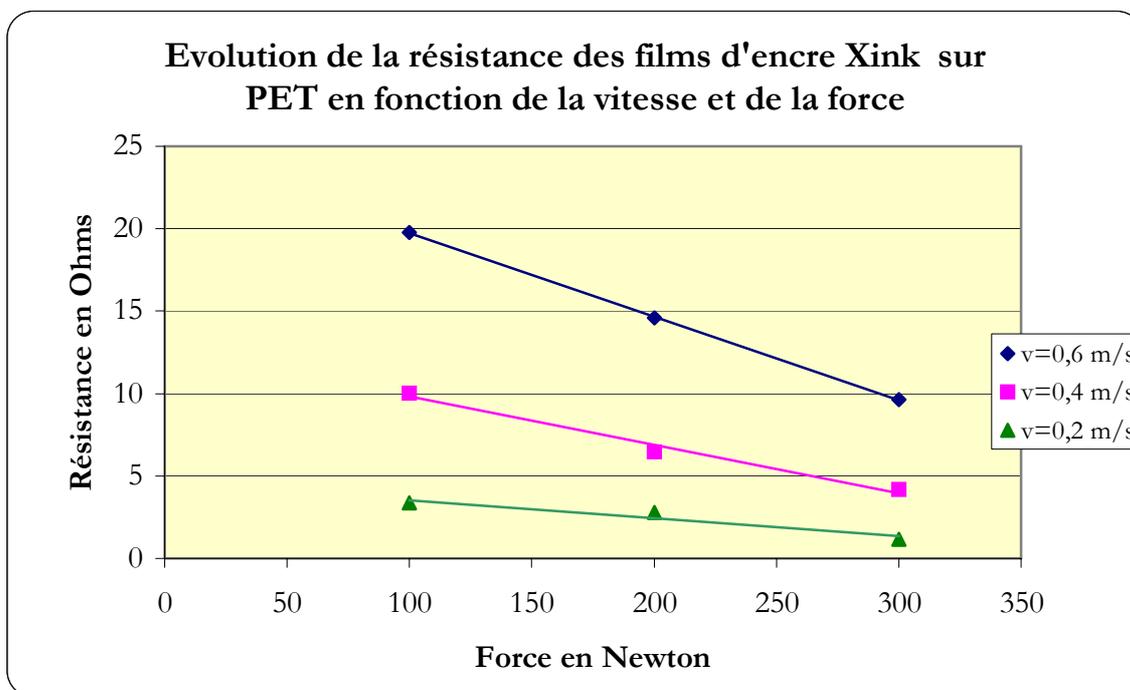


Figure (9-17) : résistance des films d'encre Xink imprimés sur PET

La résistance des films imprimés avec l'encre Xink évolue dans le même sens que les films imprimés avec l'encre Panipol sous l'effet de la force et de la vitesse. Les résistances mesurées sont bien évidemment beaucoup plus faibles, les pigments métalliques ayant une conductivité beaucoup plus élevée.

Il est intéressant de déterminer quel paramètre est le plus influent sur la résistance des films : l'augmentation de la force ou la diminution de la vitesse d'impression. Pour cela nous avons tracé une représentation en 3 dimensions. La figure (9-18) présente la résistance des films d'encre Xink imprimés sur PET en fonction de la force et de la vitesse.

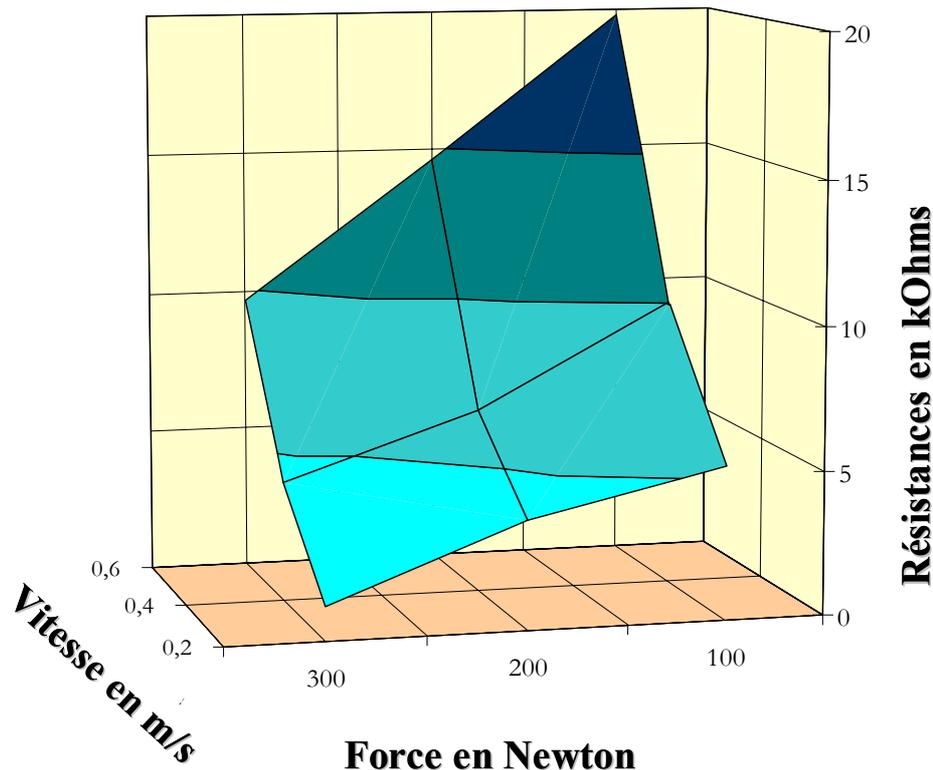


Figure (9-18) : résistance des films d'encre Xink sur PET

L'objectif étant de déterminer les conditions opératoires permettant de minimiser la résistance des films, nous essayerons d'analyser dans un premier temps la plage correspondant à une résistance inférieure à 5 Ohms.

La surface s'étend davantage vers les faibles forces que vers les fortes vitesses. Dans les conditions opératoires, une décroissance de la force semble donc avoir moins d'influence qu'une augmentation de vitesse sur la résistance des films.

Pour les vitesses supérieures à 0,4 m/s nous pouvons remarquer un changement de pente des courbes isobares ; ce phénomène est confirmé par la figure (9-17). La force joue un rôle moins important sur la diminution de la résistance des films lorsque la vitesse augmente.

Une bonne qualité d'impression en héliogravure étant liée à la bonne vidange de l'encre contenue dans les cellules, une vitesse peu élevée minimise le risque d'avoir une cellule qui transfère mal l'encre. Une force importante induit donc une vidange de cellules de meilleure qualité et permet donc un dépôt plus homogène.

Cette étude en trois dimensions nous permet de déterminer théoriquement toutes les conditions de force et de vitesse pour obtenir une résistance de film prédéfinie.

Nous avons ensuite imprimé sur le papier 6, toujours avec l'encre métallique Xink et la forme imprimante IGT. La figure (9-19) présente l'évolution de la résistance des films d'encre Xink sur le papier 6 en fonction de la force et de la pression.

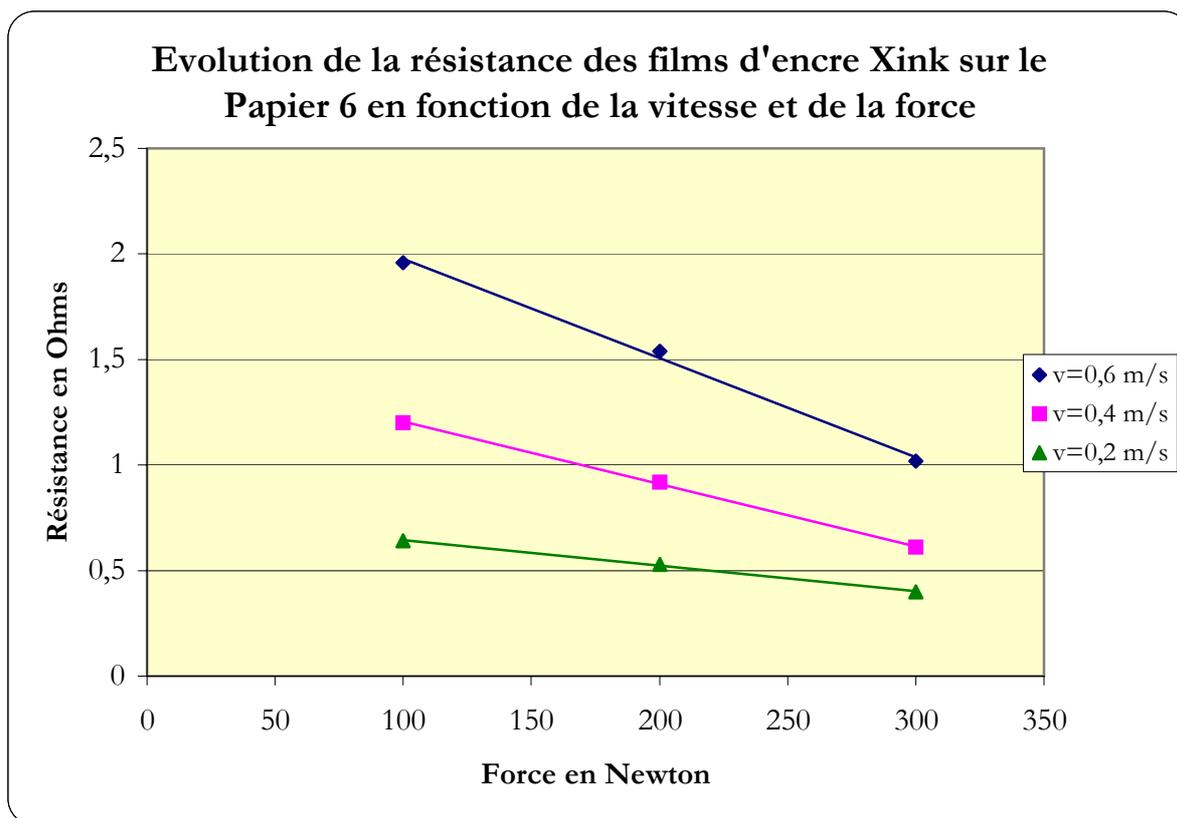


Figure (9-19) : résistance des films d'encre Xink sur le Papier 6

La résistance des films imprimés sur le papier 6 avec l'encre Xink à pigments métalliques évolue de la même manière que la résistance mesurée lors des essais précédents. La résistance diminue lorsque la force augmente et lorsque la vitesse d'impression diminue. Cependant les valeurs mesurées sont plus faible d'un facteur dix entre les impressions réalisées sur le papier 6 et le PET. La microporosité du papier jet d'encre est sans doute à l'origine d'une telle décroissance. L'encre Xink est pigmentaire ; son véhicule, lorsque qu'il peut s'infiltrer, permet à l'encre de former un film plus homogène.

Dans les conditions expérimentales, l'évolution de la résistance électrique des films d'encre en fonction de la force d'impression est quasi linéaire.

Pour une force de 300 N et une vitesse de 0,2 m/s la résistance est inférieure à 0,5 Ohms.

La rugosité, la compressibilité et la porosité des deux supports n'étant pas la même, bien évidemment, il est intéressant de pouvoir déterminer quel paramètre est le plus influent sur la résistance électrique des films d'encre. Comme pour l'étude des impressions réalisées sur le PET, nous avons représenté par la figure (9-20) l'évolution de la résistance des films d'encre Xink imprimés sur le papier 6 en fonction de la vitesse et de la force d'impression.

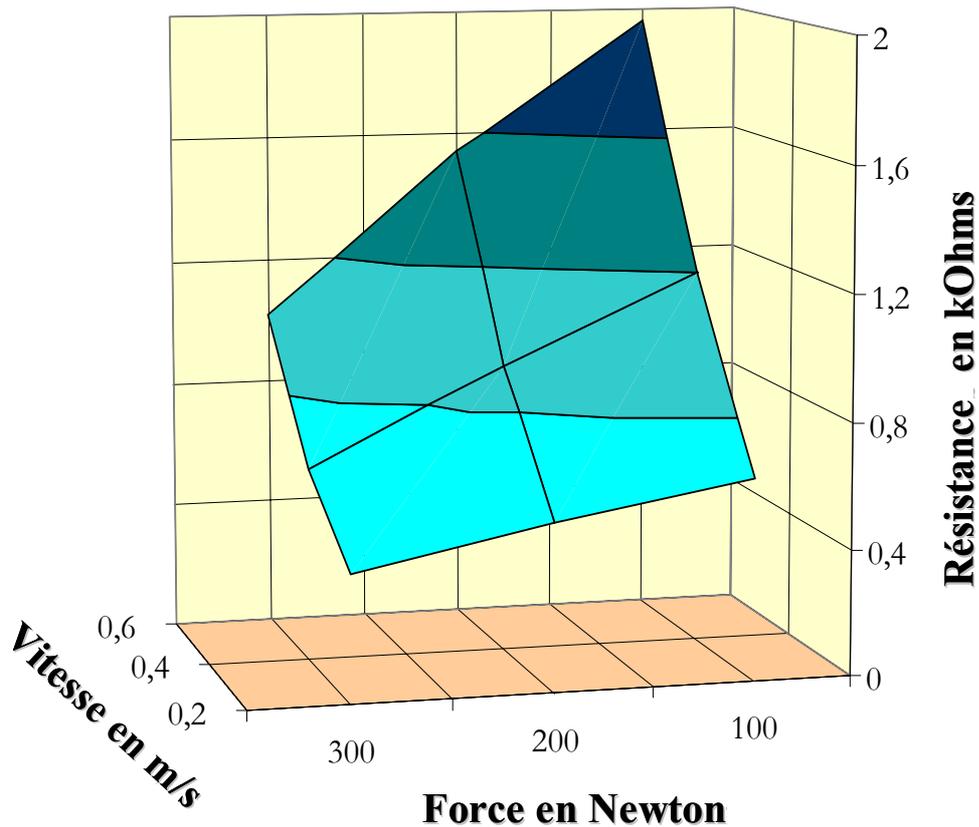


Figure (9-20) : résistance des films d'encre Xink sur le Papier 6

Nous avons dans un premier temps analysé la surface correspondant à une résistance de films comprise entre 0,4 et 0,8 Ohm. La tendance est la même que pour le PET ; la surface s'étend davantage vers les faibles forces que vers les fortes vitesses. Le facteur limitant (la vitesse d'impression) est beaucoup plus marqué pour ce support.

Nous pouvons expliquer ce phénomène par la compressibilité beaucoup plus élevée d'un support papier en comparaison d'un support plastique. Le papier se déforme donc davantage et vient « chercher » l'encre dans les cellules.

Le changement de pente des courbes isobares est moins marqué que pour l'étude sur PET. Cela vient confirmer la remarque précédente sur la relation entre la force appliquée et la compressibilité du support.

Nous avons ensuite étudié la variation de la résistance des films d'encre Xink pour une vitesse fixe de 0,2 m/s pour différentes forces et différentes profondeurs d'alvéoles. Trois forces (100 N, 300 N et 500 N) et 5 profondeurs d'alvéoles (33  $\mu\text{m}$ , 31  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$ , 29  $\mu\text{m}$  et 26  $\mu\text{m}$ ) ont été utilisées. Cette étude a été menée sur un support PET et sur le Papier 6.

Pour rappel, dans le procédé héliogravure, y compris pour un aplat, le transfert se fait avec des alvéoles juxtaposées les unes aux autres. La fluidité de l'encre, l'état de surface du support et ses caractéristiques physico-chimiques font que l'encre s'étale sur le support, entre les alvéoles.

Pour les tons plus clairs, le nombre d'alvéoles par unité de surface reste le même, mais ces alvéoles d'une part sont moins profondes (elles contiennent moins d'encre) et d'autre part leur surface spécifique diminue (la bordure entre deux cellules adjacentes, ou pont de trame augmente).

L'étalement de l'encre peut dans ce cas poser problème ce qui aurait pour conséquence un dépôt non continu et par là, une augmentation de la résistance lorsque l'encre possède des propriétés de conduction.

La figure (9-21) présente l'évolution de la résistance des films d'encre déposés sur PET en fonction de la force d'impression et de la profondeur des alvéoles de la forme imprimante pour une vitesse de 0,2 m/s.

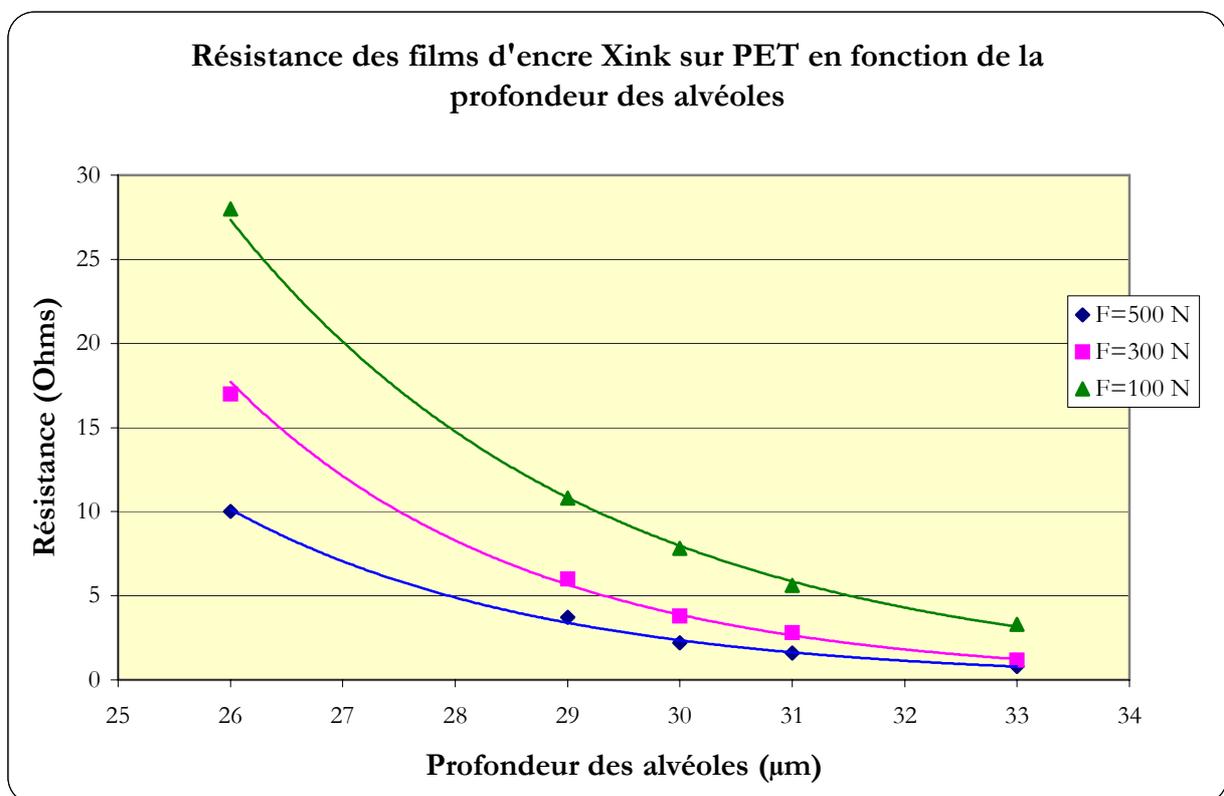


Figure (9-21) : résistance des films d'encre Xink sur PET en fonction de la profondeur des alvéoles et de la force d'impression appliquée.

La résistance des films est la plus faible pour une force importante appliquée. La corrélation qui existe entre la profondeur d'alvéole (c'est-à-dire la quantité d'encre déposée théoriquement) et la résistance des films d'encre n'est pas linéaire. Ce phénomène semble s'accroître lorsque la force diminue.

Nous avons effectué les mêmes impressions sur le papier 6 afin de confirmer l'effet de la compressibilité et de la porosité du support. La figure (9-22) présente l'évolution de la résistance des films d'encre déposés sur le papier 6 en fonction de la pression d'impression et de la profondeur des alvéoles de la forme imprimante pour une vitesse de 0,2 m/s.

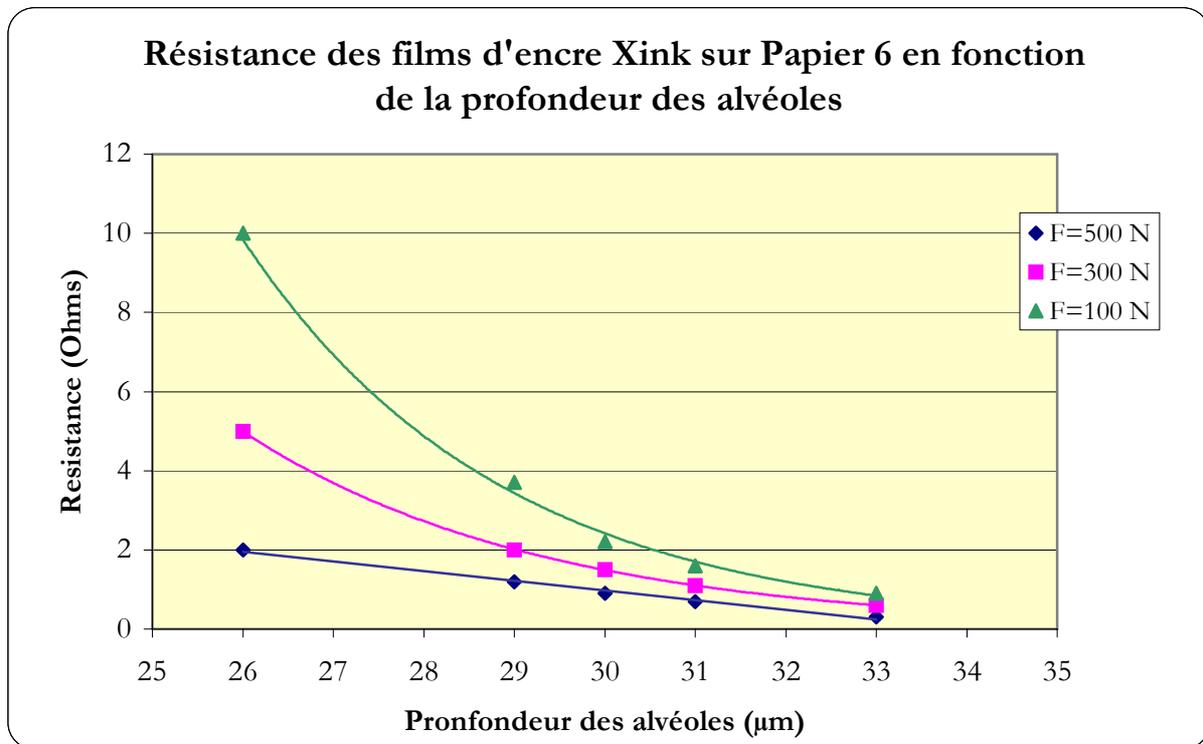


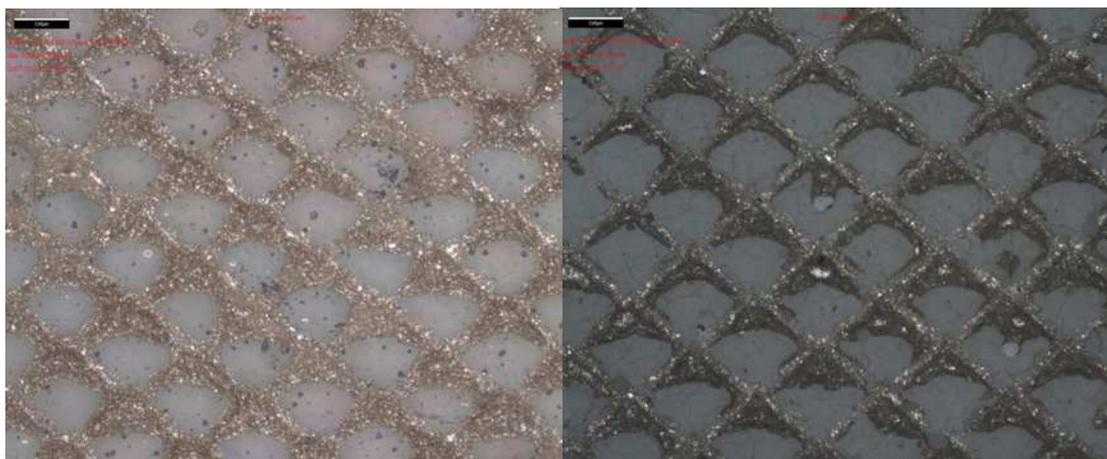
Figure (9-22) : résistance des films d'encre Xink sur le papier 6 en fonction de la profondeur des alvéoles et de la force d'impression appliquée.

La résistance des films d'encre évolue de manière identique lors de la variation de la force et de la profondeur des alvéoles pour les deux supports étudiés. Cependant, les valeurs de résistance mesurées sur le papier 6 sont environ 10 fois plus faibles et donc meilleures surtout pour des forces importantes. Cela confirme que la force influence davantage le dépôt (et par conséquent la résistance) des films d'encre sur le papier 6 que sur le support plastique. L'affinité des supports papier avec l'encre se vérifie une fois de plus.

La viscosité de l'encre utilisée est moyennement adaptée au procédé héliogravure car trop élevée.

L'observation des dépôts d'encre avec l'Infinite Focus nous a révélé que la couche apparemment homogène, possède une micro organisation. On retrouve le maillage des cellules du cylindre héliogravure.

Les images suivantes ont été réalisées à partir d'impressions avec une force de 500 N et une vitesse de 0,2 m/s. Les photographies ont été prises sur des motifs imprimés avec des profondeurs d'alvéoles de 33 microns.



(a)

(b)

Figure (9-23) : Photographies réalisées à l'Infinite Focus des impressions d'encre à pigments métalliques Xink sur le PET (a) et sur le papier 6 (b).

Au premier abord, l'encre transférée vient uniquement du bord des alvéoles. Nous pouvons expliquer cette forme des impressions par la forte viscosité de l'encre.

En partie NIP, l'encre relativement visqueuse est « tirée » par les zones les plus hautes de la forme imprimante, à savoir les ponts de trame. L'orientation et les mesures du dépôt d'encre en forme de « grillage », montrent que nous avons bien une reproduction des cellules du cylindre héli.

Nous allons mesurer l'épaisseur moyenne des dépôts d'encre sur les deux supports. Pour chaque mesure nous présenterons la photographie avec l'emplacement du profil et le profil des hauteurs.

La figure (9-25) présente un profil de hauteur d'une impression réalisée sur le papier 6 avec de l'encre Xink. Le profil suit un segment représenté en rouge sur la photographie de la figure (9-24). La graduation en ordonnée correspond à 5 microns, celle des abscisses correspond à 10 microns. La hauteur maximale du dépôt d'encre est de 12 microns. Nous pouvons remarquer que la rugosité du papier 6 est importante, le pic de moins de 5  $\mu\text{m}$  (figure 9-25) situé à 150 microns représente un défaut de mesure. Les deux dépôts d'encre caractérisés ont des profils proches.

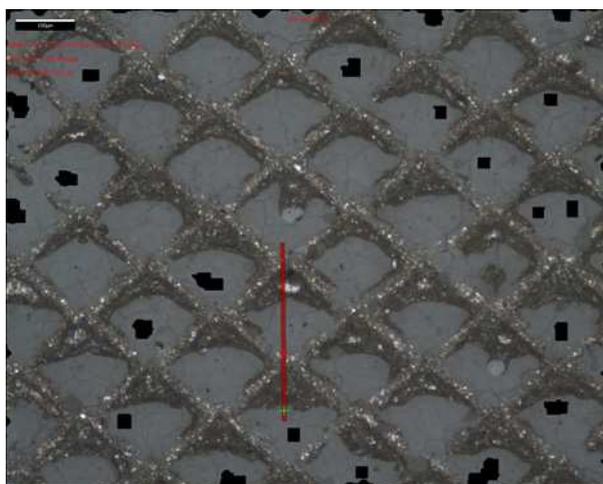


Figure (9-24) : photographie d'un dépôt d'encre Xink sur le papier 6

La barre d'échelle correspond à 100 microns.

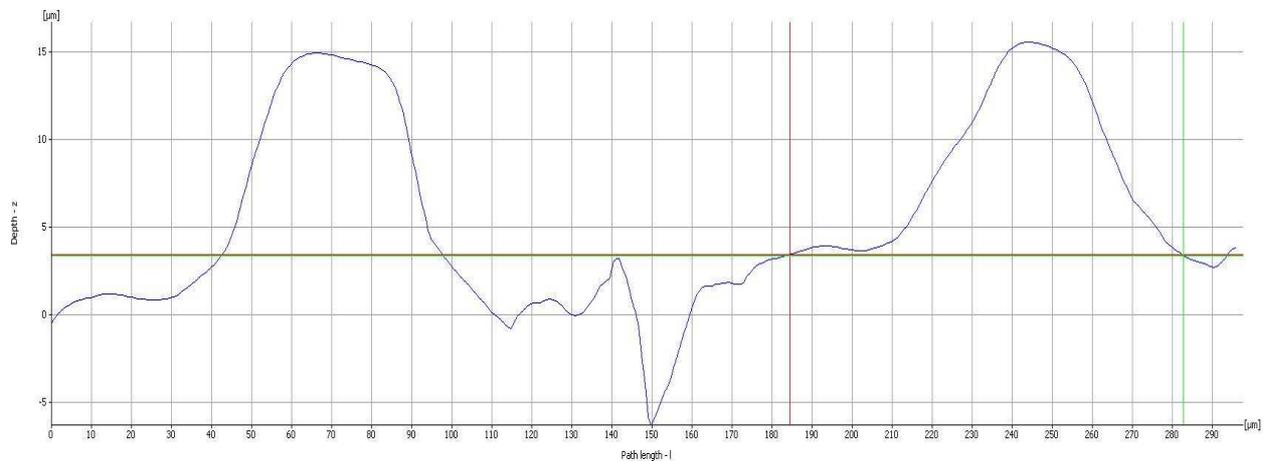


Figure (9-25) : profil du dépôt d'encre sur le papier 6

Il faut également noter que les largeurs mesurées des deux dépôts sont très proches (60 µm pour la première et 70 µm pour la seconde).

Cette étude a été répétée plusieurs fois sur toute la photographie. L'épaisseur de la couche d'encre Xink déposée sur le papier 6 est comprise entre 8 et 12 µm.

Nous avons réalisé les mêmes mesures sur le PET.

La figure (9-26) présente la photographie sur laquelle a été réalisée le profil de hauteur (segment rouge sur la photographie). La barre d'échelle correspond à 100 µm.

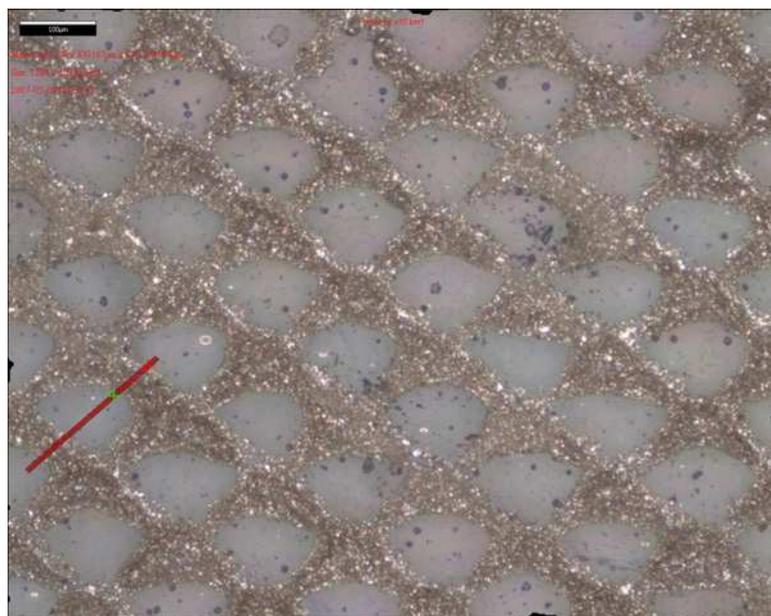
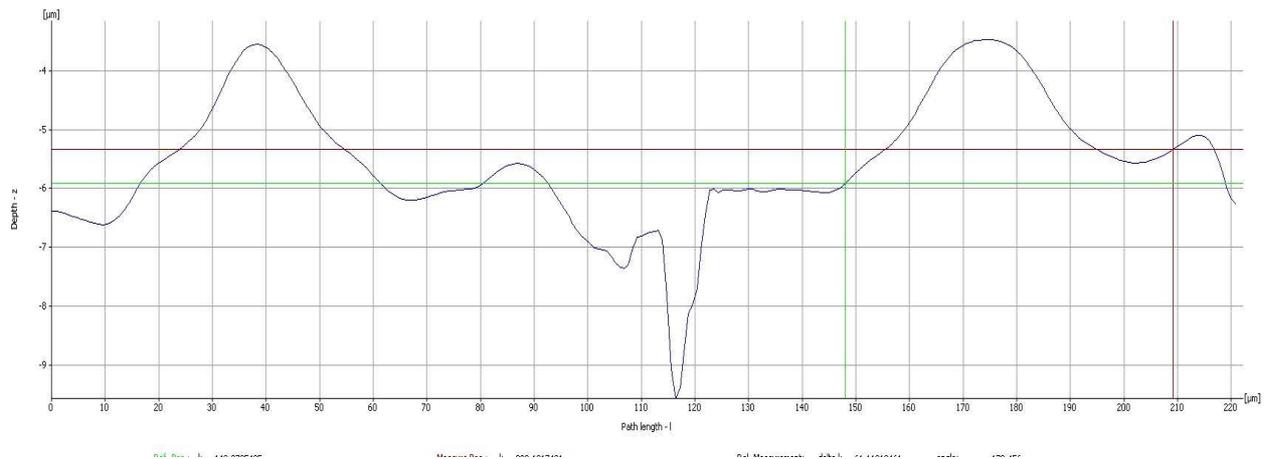


Figure (9-26) : photographie d'un dépôt d'encre Xink sur le PET



La figure (9-27) présente le profil de hauteur mesuré sur le PET pour un dépôt d'encre Xink.

L'échelle des ordonnées a changé sur ce profil : chaque unité correspond à 1  $\mu\text{m}$ , l'échelle des abscisses est toujours la même. La hauteur maximale du dépôt d'encre est cette fois-ci de 2,5  $\mu\text{m}$ .

Sur la figure (9-26) nous pouvons voir que le chemin d'analyse est approximativement parallèle à la base du motif. Sur la figure (9-27) nous pouvons mesurer la distance entre les deux pics : soit environ 137  $\mu\text{m}$ . Or la linéature la forme imprimante de 70 lignes/cm induit des cellules de 143  $\mu\text{m}$  de large.

Nous avons également réalisé les mêmes mesures sur toute la photographie. Il en ressort que le dépôt d'encre Xink sur le PET est compris entre 2 et 4  $\mu\text{m}$ .

Cette étude révèle que les dépôts d'encre Xink sur le Papier 6 sont environ 3 fois plus épais que sur le PET. Nous pouvons ainsi confirmer les résultats des tests électriques réalisés sur les impressions de ces deux supports.

### **2.2.3 - Les encres à base de Baytron P**

Nous avons eu à disposition 3 grades de Baytron P de viscosité et de conductivité différentes. Pour rappel le Baytron P est une émulsion de Poly(3,4-éthylène dioxythiophène) ou PEDOT stabilisé par le Poly(styrène sulfonate) ou PSS dans l'eau.

Nous avons présenté dans le chapitre traitant de la formulation des encres les différentes étapes pour aboutir à l'encre finale. Dans ce chapitre nous allons exposer la démarche qui a été mise en place en parallèle de la formulation mais qui ne peut en être dissociée. En effet l'étude des dépôts est une étape primordiale permettant d'affiner les caractéristiques des encres et ainsi d'obtenir une formulation optimisée à nos conditions expérimentales. Tout en sachant que l'objectif final est l'obtention d'une résistance minimale.

#### **2.2.3.1 - Effet de la modification de la tension superficielle**

La tension superficielle du Baytron P ne lui permet pas d'être utilisé directement en tant qu'encre. Comme nous l'avons déjà exposé, nous avons envisagé deux types de formulation afin de diminuer la tension superficielle : l'ajout d'un co-solvant et l'utilisation d'un tensioactif.

- Ajout de co-solvant

Nous avons utilisé trois co-solvants : l'éthanol, l'éthylène glycol et le glycérol.

La tension superficielle des encres atteinte lors de l'ajout de glycérol ou de l'éthylène glycol est trop importante pour permettre un bon étalement des encres sur les supports plastiques étudiés. Ces deux co-solvants ne pourront être utilisés seuls pour la formulation.

L'éthanol est préconisé par Bayer AG pour modifier la tension superficielle et la viscosité du Baytron P. Nous avons donc imprimé les encres modifiées par ajout d'éthanol. Il faut trouver un compromis entre la diminution de la viscosité et celle de la tension superficielle pour obtenir de bonnes caractéristiques pour nos encres. Une tension superficielle inférieure à 40 mN/m n'est atteinte que pour des concentrations en éthanol supérieures à 30 % en masse.

Il faut ensuite regarder la valeur de la viscosité des trois solutions pour un tel pourcentage massique. Elle est respectivement de 46 mPa.s, 38 mPa.s et 31 mPa.s pour le Baytron P HS, le Baytron P HC et le Baytron P. Nous sommes proches des valeurs limites de viscosité des encres employées en héliogravure. Nous avons donc imprimé la solution de Baytron P HS contenant 30% en masse d'éthanol sur du PET. La figure (9-28) présente une photographie du motif.



Figure (9-28) : photographie du motif imprimé

L'image a été traitée sous Adobe Photoshop afin de mettre en évidence l'encre (en rose sur la photo). Nous pouvons nous apercevoir que le Baytron P HS modifié avec de l'éthanol démouille la surface du PET bien que l'énergie de surface du support soit légèrement supérieure à la tension superficielle de notre encre (43 mN/m pour le support contre 39 mN/m pour l'encre). Nous pouvons expliquer ce phénomène par la forte tension de vapeur de l'éthanol par rapport à l'eau : 44 mm Hg contre 17.5 mm Hg (l'éthanol s'évapore 2.5 fois plus vite que l'eau). Le front d'étalement de la solution riche en éthanol (effet Marangoni) n'a pas le temps de se stabiliser avant l'évaporation de l'alcool, et ainsi l'adhérence de l'encre déposée n'est pas suffisante. Étant donné l'aspect de la couche d'encre, les différentes mesures de résistance effectuées n'ont pas donné de résultats.

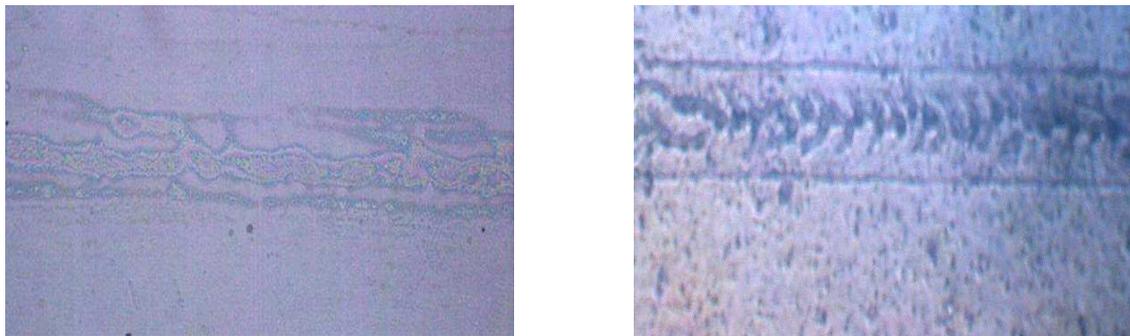
Pour pouvoir imprimer en héliogravure un film de Baytron P sur un support plastique il faudra utiliser une formulation contenant un tensioactif. En ce qui concerne l'ajout de co-solvant nous verrons ultérieurement l'utilité ou non d'un solvant secondaire.

- Ajout d'un tensioactif

Deux tensioactifs ont été étudiés : le Tween 80 et le Dynol 604. Lorsque l'on ajoute un de ces deux tensioactifs à une solution de Baytron P, seule sa tension superficielle est modifiée ; sa viscosité reste inchangée.

Nous avons imprimé sur PET les encres formulées à partir de Baytron P avec les deux tensioactifs. Pour rappel, les solutions de concentration en Tween 80 égale à 0,5 g/L ont une tension superficielle proche de 45 mN/m ; celle qui ont une concentration en Dynol 604 égale à 1 g/L ont une tension superficielle inférieure à 30 mN/m.

La figure (9-29) présente deux photographies de motifs imprimés sur PET avec de l'encre à base de Baytron P avec tensioactifs. La vitesse d'impression est de 0,2 m/s et la pression d'impression de 500 N.



(a): Baytron P + Tween 80

(b) : Baytron P + Dynol 604

Figure (9-29): photographies de motifs imprimés sur PET

Le motif reproduit est un trait de 400 microns de largeur. Le transfert est de meilleure qualité avec le Dynol 604. La tension superficielle de l'encre comportant du Tween 80 et l'énergie de surface du support sont très proches, le démouillage est donc plus important pour cette formulation.

Les mesures de résistance des films pour différentes pressions et vitesses confortent les remarques faites lors de l'observation des photographies. Les figures (9-30) et (9-31) présentent l'évolution de la résistance des films de Baytron P formulés avec les deux surfactants pour 5 forces et 3 vitesses différentes.

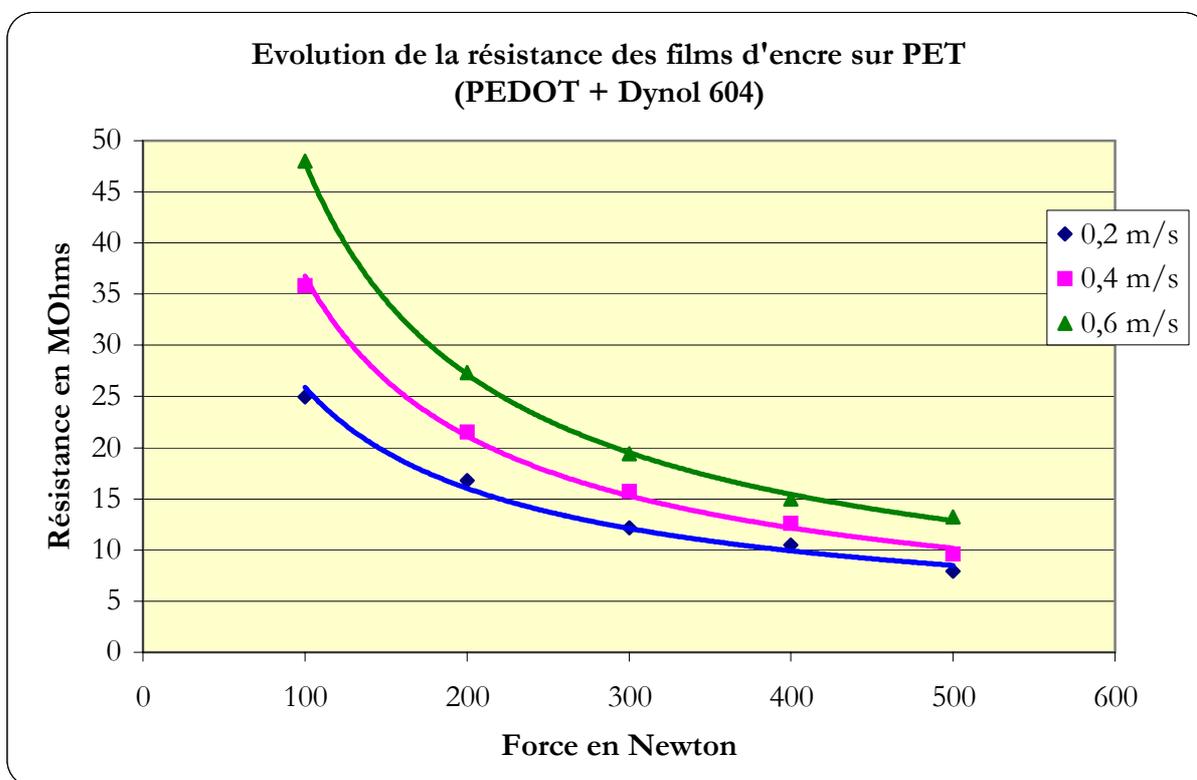


Figure (9-30) : résistance des films d'encre à base de PEDOT et de Dynol 604

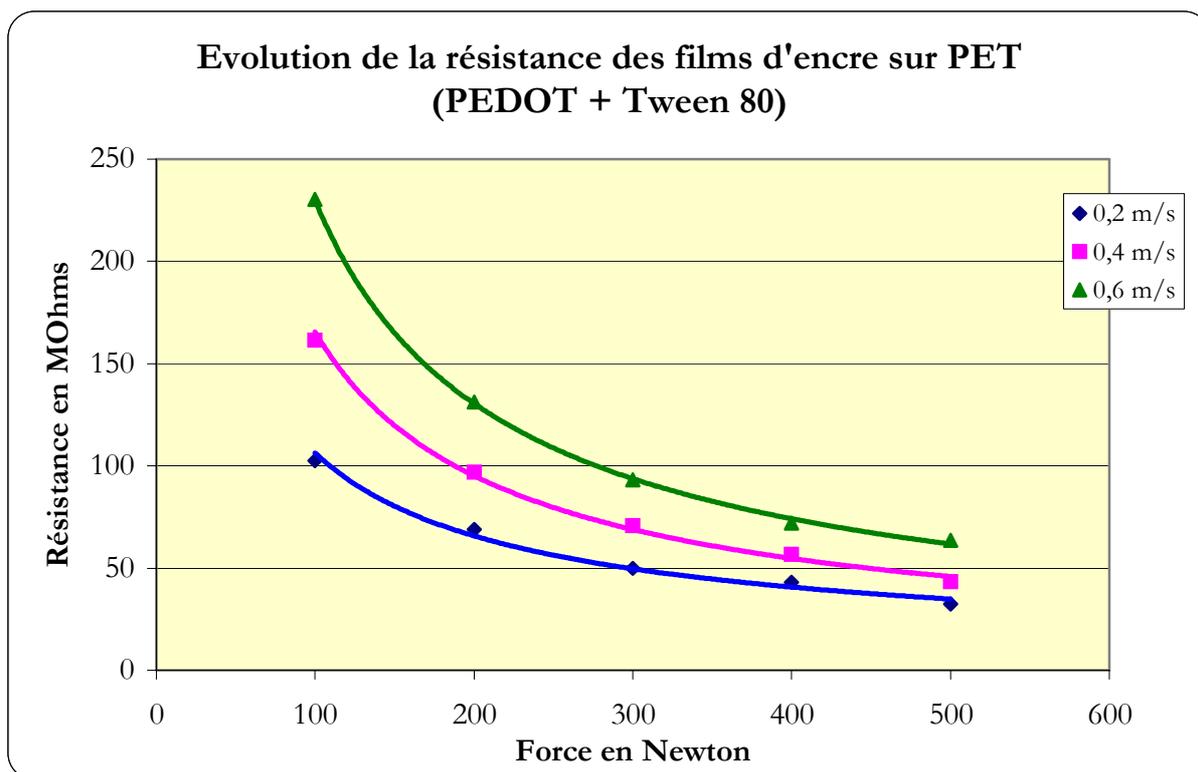


Figure (9-31) : résistance des films d'encre à base de PEDOT et de Tween 80

Les résistances des films d'encre imprimés avec la formulation contenant du Tween 80 sont 4 à 5 fois supérieures à celles comportant du Dynol 604. L'encre à base de Tween 80 est donc moins adaptée lorsqu'elle est formulée sans solvant secondaire. Les résistances mesurées sont toutefois beaucoup trop importantes pour que les motifs imprimés servent de base à la conception d'un microcomposant électronique. La formulation finale des encres sera donc composée d'un tensioactif et d'un co-solvant qui fera office de dopant secondaire.

### 2.2.3.2 - Dopage secondaire par le co-solvant

Dans le chapitre traitant des propriétés électriques des matériaux, nous avons présenté la notion de dopants secondaires d'un polymère semi-conducteur qui fut présentée la première fois par A.G. MacDiarmid (MacDiarmid, 1994). Ces travaux présentent le concept de dopant secondaire appliqué à la polyaniline. Pour rappel, le dopage primaire d'un polymère semi-conducteur est réalisé par l'ajout d'une petite quantité d'une substance qui change radicalement les propriétés électroniques, optiques, magnétiques et/ou structurales du polymère. Ces changements sont accompagnés par une forte croissance de la conductivité. Lors du dé-dopage, les propriétés nouvellement acquises se perdent. Un dopant secondaire est une substance apparemment inerte qui accentue les changements induits par le dopage primaire ; la grande différence est la persistance des nouvelles propriétés du polymère même après le complet retrait du dopant secondaire.

Le dopage secondaire peut être appliqué à tous les polymères conducteurs intrinsèques. Le poly(3,4-éthylène dioxythiophène) fait l'objet de nombreuses recherches dans ce secteur. Un grand nombre de dopants secondaires a été utilisé pour modifier les propriétés du PEDOT-PSS : le 2,2-thiodiethanol(Martin, 2004), le diéthylène glycol (Martin,2004 ; Crispin, 2006), le glycérol (Martin,2004 ; Kim, 2003), l'éthylène glycol (Ashizawa, 2005 ; Carter, 2003 ; Hohnholz, 2001 ; Ouyang, 2004 ; Ouyang, 2005). Les dopants donnant les meilleurs résultats (augmentation de la conductivité des films d'encre déposés d'un rapport 2 ou 3) sont pour la plupart des polyalcools (alcool avec au moins deux groupes OH sur chaque molécule). Nous avons choisi de travailler avec de l'éthylène glycol et du glycérol.

Dans un premier temps, il fallait déterminer la quantité optimale de dopant secondaire afin d'obtenir une résistance minimale des films. Nous avons donc imprimé différentes encres formulées à base des différents grades de Baytron P, de Dynol 604 et de pourcentages massiques croissants de glycérol et d'éthylène glycol. Des publications récentes rapportent des concentrations allant de 5 % en masse (Kim, 2003) à 20 % en masse (Carter, 2003) pour l'éthylène glycol et des concentrations allant de 5% en masse (Kim, 2003 ; Martin, 2004) à 15 % en masse (Pettersson, 2002) pour le glycérol. Pour tous ces travaux, les solutions sont déposées par spincoating.

La figure (9-32) présente l'évolution des films à base des trois grades de Baytron P et de Dynol 604 (1 g/L) imprimés par héliogravure sur PET avec une force de 500 N et une vitesse de 0,2 m/s avec comme co-solvants l'éthylène glycol (EG).

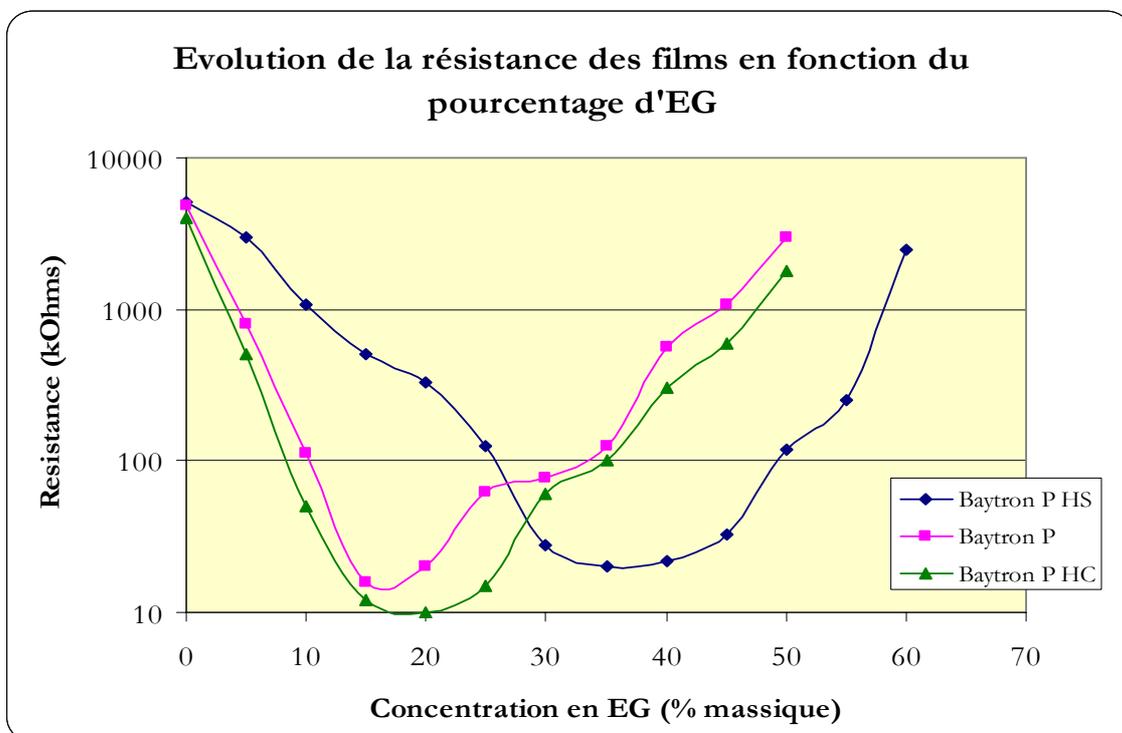


Figure (9-32) : détermination de la concentration optimale en éthylène glycol

Cette série de mesures permet de déterminer la concentration en éthylène glycol en solution qui permet d'avoir la résistance minimale du film d'encre.

Nous pouvons constater que les concentrations optimales en co-solvant ne sont pas les mêmes pour les trois grades de Baytron P. La concentration optimale en éthylène glycol dans le Baytron P HS est quasi double de celle obtenue pour les deux autres versions de Baytron P.

Sa viscosité plus élevée pourrait influencer l'épaisseur des films et serait peut être à l'origine de ce phénomène. Une concentration en polymère deux fois plus élevée dans le Baytron P HS peut également expliquer ces valeurs. Le Baytron P HC est une version de forte conductivité, nous retrouvons des résistances plus basses avec ce type d'encre. En nous rapportant au chapitre traitant de la formulation des encres, il apparaît que les trois versions de Baytron P ont des viscosités proches lorsque la résistance des films imprimés est la plus basse.

Après avoir déterminé les concentrations optimales en éthylène glycol, nous avons réalisé les mêmes impressions avec les formulations comportant des concentrations croissantes de glycérol. Les conditions opératoires sont toujours identiques : la force est de 500 N, la vitesse d'impression est de 0,2 m/s, la concentration en Dynol 604 est de 1g/L, enfin le support est le PET. La figure (9-33) présente l'évolution des films à base des trois grades de Baytron P formulés avec des concentrations croissantes de glycérol.

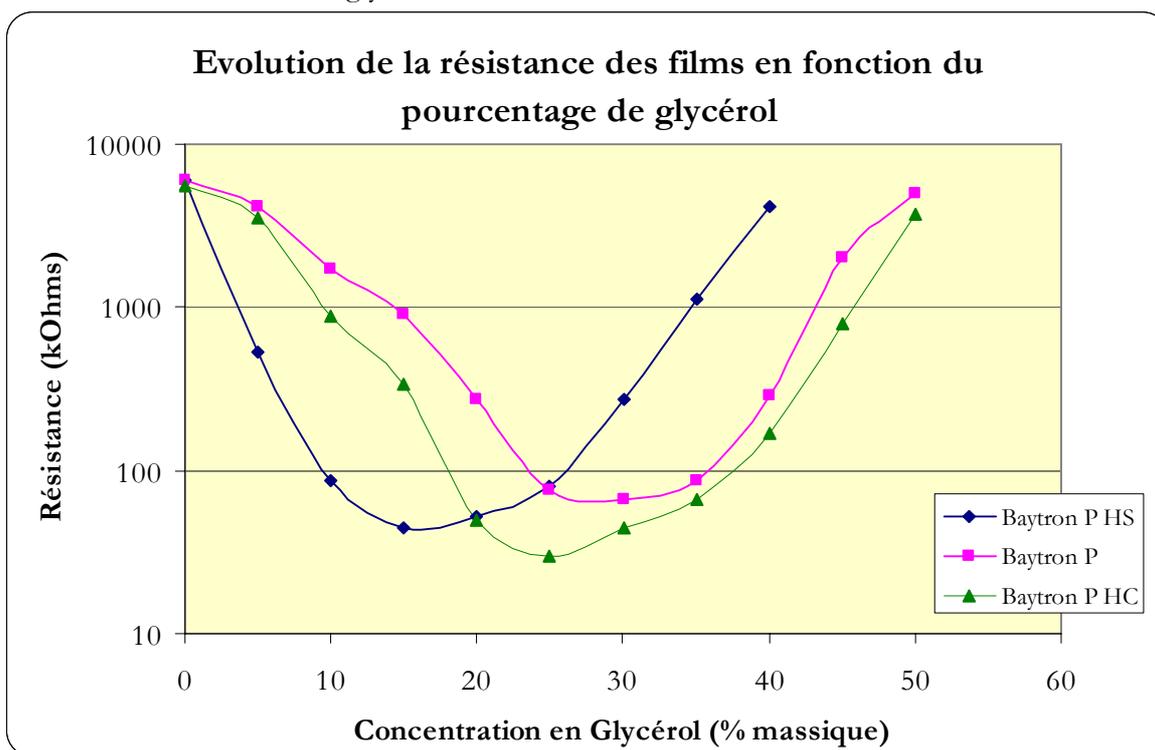


Figure (9-33) : détermination de la concentration optimale en Glycérol

La résistance des films avec des encres formulées à partir de PEDOT + glycérol évolue de manière similaire à celle des films formulés à partir PEDOT + éthylène glycol. Les résistances minimales obtenues pour des concentrations optimales en glycérol sont plus élevées que pour l'éthylène glycol : 50 kOhms pour le Baytron P HC contre 10 kOhms. Par contre, les concentrations optimales en glycérol sont plus faibles de 25 %.

De plus, nous pouvons noter une inversion dans la disposition des courbes du Baytron P et du Baytron P HS ; en d'autres termes il faut plus de glycérol dans la formulation à base de Baytron P que dans celle à base de Baytron P HS pour obtenir des résistances de films équivalentes, c'est l'inverse pour les concentration à base d'EG. Nous pouvons expliquer ce résultat par la plus forte viscosité du glycérol par rapport à l'éthylène glycol. En effet, l'ajout de glycérol aux différents Baytron induit une augmentation de la viscosité, en ajoutant 15 % en masse de glycérol au Baytron P HS et 30 % en masse au Baytron P, nous obtenons une viscosité similaire proche de 220 mPa.s.

Cette forte viscosité, théoriquement trop élevée pour un bon transfert en héliogravure, peut être à l'origine de la plus forte résistance des films d'encre.

Nous avons également imprimé les trois grades de Baytron P dont la tension superficielle a été modifiée par le Tween 80 pour les formulations avec les deux co-solvants. Les résistances mesurées sont plus élevées. Le tableau (9-2) présente les résistances les plus faibles obtenues pour les 3 grades de Baytron P ainsi que les concentrations en co-solvants correspondantes.

Co-solvant	Ethylène Glycol			Glycérol		
	HS	HC	classique	HS	HC	classique
<b>Résistance optimale en kOhms</b>	48	22	50	450	330	590
<b>% de co-solvants (% massique)</b>	34	20	18	15	25	35

Tableau (9-2) : Résistances optimales en fonction de concentration en co-solvants.

Lorsque la formulation est à base de Tween 80, les concentrations optimales sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour les formulations avec le Dynol 604 ; les résistances les plus basses obtenues sont environ deux fois plus fortes.

Les impressions d'encre formulées à base de glycérol ont des viscosités légèrement trop élevées pour permettre théoriquement une impression de bonne qualité en héliogravure (220 mPa.s). Les résistances des impressions augmentent donc, elles sont environ dix fois plus élevées que pour des formulations à base d'éthylène glycol.

Il faut également noter les valeurs de la tension superficielle des encres formulées à base de Tween 80 (tableau (8-5) page 151). Elles sont respectivement de 40 mN/m et de 44 mN/m lorsque le co-solvant est le l'éthylène glycol ou le glycérol. Pour rappel la valeur d'énergie de surface du PET est proche de 42 mN/m. Ces valeurs sont sans doute un peu élevées pour obtenir une impression de bonne qualité sur le PET. La valeur de la tension superficielle influence donc également la résistance des films imprimés.

### 2.2.3.3 - Optimisation des paramètres d'impression

Après avoir optimisé les concentrations en co-solvant, nous avons imprimé les encres de formulation finale en faisant varier les paramètres d'impression que sont la vitesse et la force. Nous avons donc imprimé les trois grades de Baytron P formulés avec les deux tensioactifs, et les deux co-solvants dont les concentrations sont bien entendu optimisées pour obtenir une résistance de films la plus basse possible.

Parmi les douze formulations réalisées, nous présenterons, sous forme graphique, dans cette partie, uniquement des impressions effectuées avec le Baytron P HC, l'éthylène glycol et le Dynol 604 ; cette formulation donne les meilleurs résultats en termes de résistance de film d'encre.

La figure (9-34) présente l'évolution de la résistance des films d'encre formulée à partir de Baytron P HC, d'éthylène glycol et de Dynol 604.

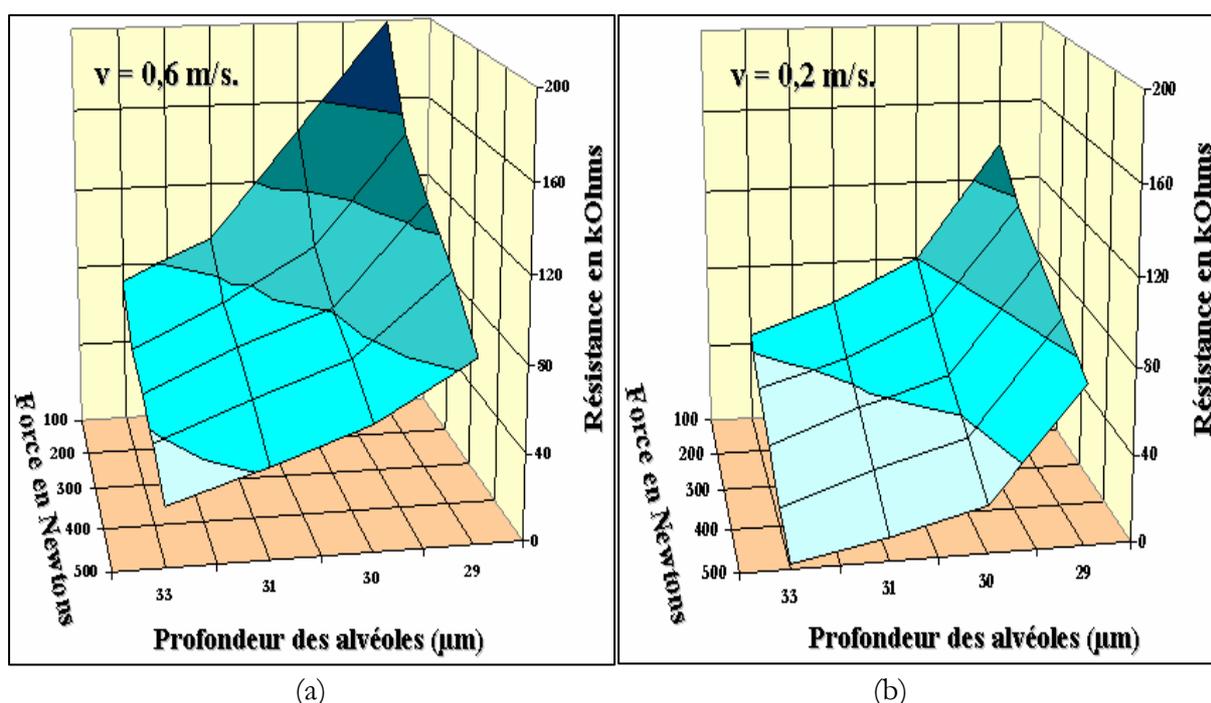


Figure (9-34) : résistance des films d'encre imprimée en héliogravure pour deux vitesses d'impression :  $v=0,6 \text{ m/s}$  (a) et  $v=0,2 \text{ m/s}$  (b)

Cette étude confirme les résultats précédents sur l'optimisation des paramètres d'impression. La résistance des films d'encre sera d'autant plus basse que la force sera élevée et la vitesse faible.

La mesure de résistance a été effectuée sur toutes les impressions réalisées avec les 12 formulations différentes (3 grades de Baytron P, 2 tensioactifs et 2 co-solvants). Pour chaque formulation, 3 forces (100 N, 300 N et 500 N) et 3 vitesses (0,2 m/s ; 0,4 m/s et 0,6 m/s) ont été appliquées. Les résistances ont été déterminées pour 4 profondeurs d'alvéoles (33  $\mu\text{m}$ , 31  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$  et 29  $\mu\text{m}$ ). Dans un souci de lisibilité, nous présentons dans le tableau (9-3) les valeurs des résistances des impressions réalisées avec les 12 formulations d'encre uniquement pour une force appliquée de 500 N, une profondeur d'alvéoles de 33 microns et une vitesse de 0,2 m/s.

			Alvéoles de 33 microns, v=0,2 m/s		
			F=100 N	F=300N	F=500N
<b>Baytron P HS</b>	<b>Glycérol</b>	<b>Tween 80</b>	2640	873	450
		<b>Dynol 604</b>	359	118	58
	<b>Ethylène glycol</b>	<b>Tween 80</b>	204	70	40
		<b>Dynol 604</b>	81	28	16
<b>Baytron P HC</b>	<b>Glycérol</b>	<b>Tween 80</b>	1920	650	330
		<b>Dynol 604</b>	134	51	30
	<b>Ethylène glycol</b>	<b>Tween 80</b>	110	45	22
		<b>Dynol 604</b>	39	15	7
<b>Baytron P</b>	<b>Glycérol</b>	<b>Tween 80</b>	3700	1200	590
		<b>Dynol 604</b>	358	125	66
	<b>Ethylène glycol</b>	<b>Tween 80</b>	260	91	48
		<b>Dynol 604</b>	104	37	20

Tableau (9-3) : résistances (kOhms) des différents dépôts d'encre formulées.

Les plus faibles résistances sont obtenues avec le Baytron P HC V4, l'EG et le Dynol 604.

#### 2.2.3.4 - Conclusion sur les dépôts d'encre à base de Baytron P

La formulation d'encre fluide à base de Baytron P passe obligatoirement par l'ajout d'un tensioactif à cause de la base aqueuse de l'émulsion. L'étude a porté sur deux tensioactifs non ioniques : le Dynol 604 et le Tween 80. Les performances annoncées par le fabricant du premier se sont révélées exactes, le Tween 80 sera pleinement exploité sur un support préalablement traité par effet corona par exemple. La formulation d'encre fluide à base de Baytron P s'est achevée par l'ajout d'un co-solvant qui fait office de dopant secondaire. Deux solvants ont été retenus : l'éthylène glycol et le glycérol. La forte différence de viscosité entre les deux produits s'est avérée être un paramètre limitant. Lors d'ajout de glycérol la viscosité des encres augmente, elle dépasse la limite théorique pour l'héliogravure. Les films d'encre imprimés possèdent des résistances plus faibles avec l'éthylène glycol.

L'optimisation des paramètres d'impression est une étape très importante lors du dépôt d'encre conductrice dans le but de réaliser des motifs multicouches pour l'électronique imprimée.

Les résistances des motifs sont plus basses (dans nos conditions expérimentales) pour des forces importantes et de faibles vitesses lors des dépôts sur presse IGT.

La figure (9-35) présente deux photographies réalisées au microscope électronique à balayage de deux surfaces imprimées sur PET. L'encre utilisée est la même, elle a été formulée à base de Baytron P HC, de Dynol 604 et d'éthylène glycol. L'impression de gauche (a) a été réalisée avec une force de 100 N et une vitesse de 0,4 m/s ; l'impression de droite (b) a été réalisée avec une force de 500 N et une vitesse de 0,2 m/s.

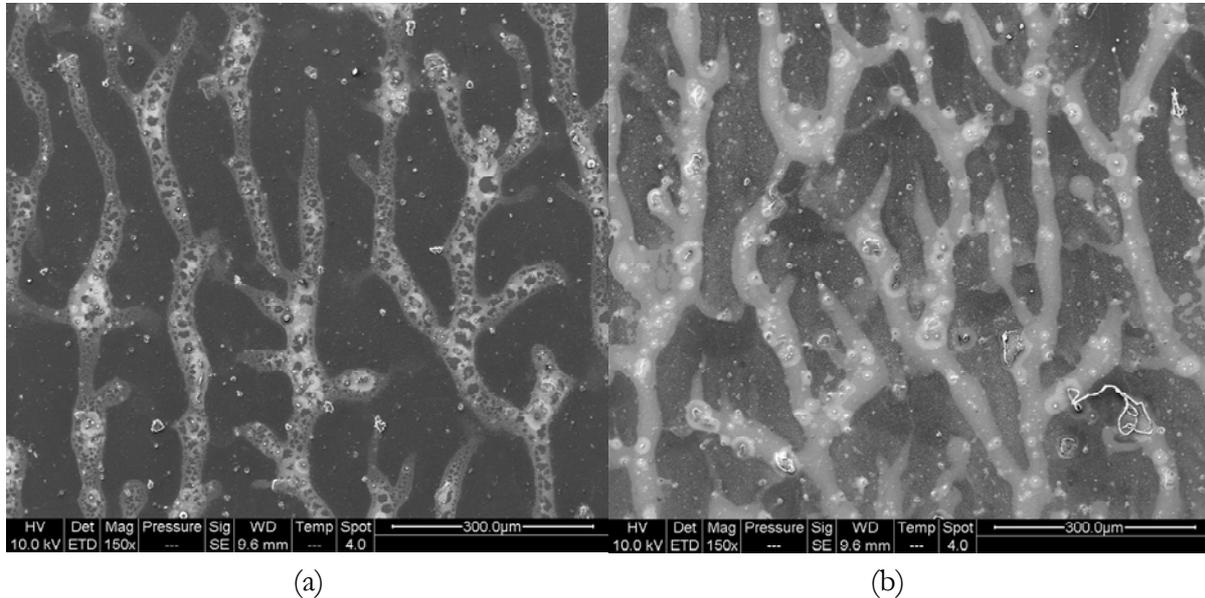


Figure (9-35) : photographies de dépôts réalisées avec des paramètres d'impression différents

Ces photographies montrent une organisation en canaux de l'encre. Ce phénomène ne peut être expliqué par l'influence des cellules d'héliogravure : contrairement au dépôts avec l'encre Xink, nous ne retrouvons pas ici les « dessins » des cellules. L'évaporation du solvant sur support fermé doit provoquer des réorganisations de l'encre. L'impression doit aussi intervenir puisque le dépôt s'oriente avec des canaux majoritairement parallèles au sens de défilement de la feuille de PET (sens marche) dans la presse de laboratoire. Des impressions réalisées avec une encre à base de polyaniline en héliogravure (figure (9-36)) par l'université de Chemnitz présentent le même type d'orientation.

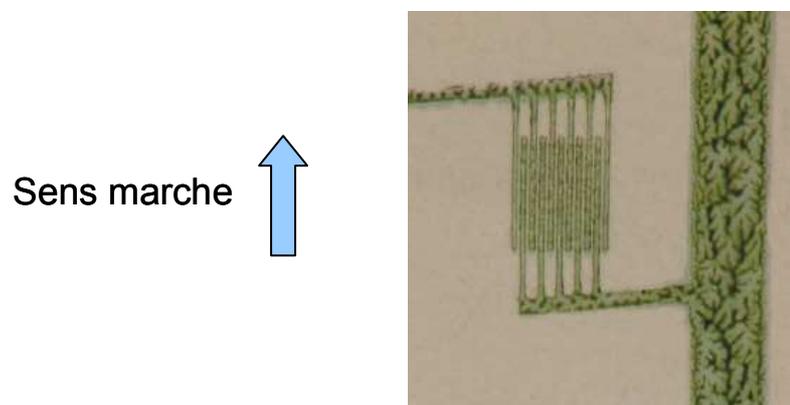


Figure (9-36): impression de polyaniline par héliogravure (B. Meier, 2006)

Cependant, nous avons vu que la même équipe imprime des encres à base de PEDOT en offset et obtient la même orientation en canaux du film déposé. Le dépôt est donc lié à la structure du polymère et non seulement à la forme imprimante ou au procédé.

Le dépôt d'encre à base de polymères conducteurs est ainsi dépendant de nombreux paramètres : ceux du procédé utilisé mais aussi des propriétés rhéologiques et physico-chimiques de l'encre ainsi que du support.

Nous avons pu réaliser des dépôts à l'aide d'un Endupap, appareil permettant de recouvrir le papier d'une sauce de couchage. L'encre utilisée est notre formulation finale. Les couches ont une épaisseur de l'ordre de 3  $\mu\text{m}$ . La figure (9-37) représente une photographie réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage de la couche déposée sur PET.

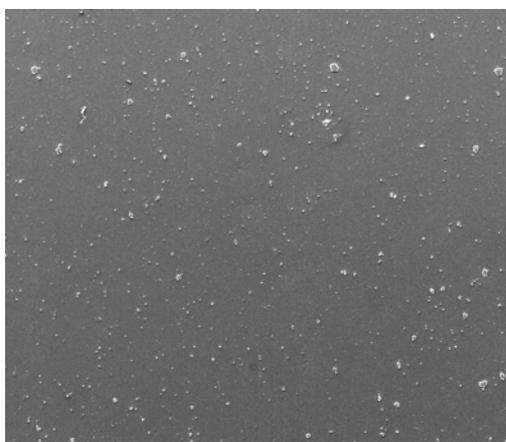


Figure (9-37) : photographie du dépôt réalisé à l'aide de l'Endupap

Le grossissement est le même que pour les figures (9-35 a et b). La résistance mesurée est de 500 Ohms. La couche semble homogène, l'encre n'est pas ici organisée en canaux comme précédemment. Le dépôt se fait à plat et non pas cylindre sur cylindre et de plus la vitesse est 10 fois plus faible. La dynamique de la dépose dans la zone de pincement joue donc un rôle primordial.

### 3 Dépôts réalisés en flexographie

La flexographie est connue pour être une des techniques d'impression qui induit le moins de pression sur le support lors du dépôt de l'encre.

#### 3.1 La forme imprimante

Une forme imprimante spécifique pour le procédé flexographie a été réalisée. Le motif choisi est divisé en deux parties. Une partie pouvant servir à l'impression d'une capacité composée de trois couches, la seconde partie représente des motifs « peignes » qui sont couramment employés pour réaliser les électrodes source et drain d'un transistor.

La figure (9-38) présente la forme imprimante.

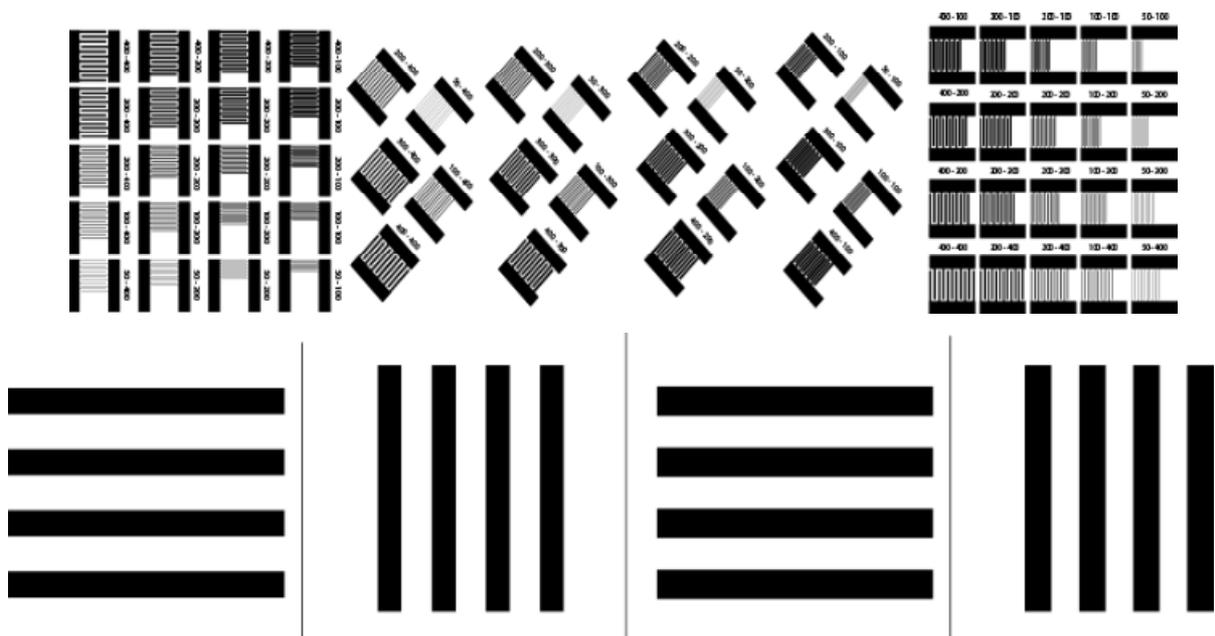


Figure (9-38) : cliché photopolymère (1,14 mm) pour la flexographie

La partie pouvant servir de base à la réalisation d'une capacité est relativement simple : les motifs ont une largeur de 4 mm et une longueur de 4 cm..

La seconde partie est plus complexe, les motifs possèdent trois orientations : sens marche, sens travers et à 45°. Nous avons également fait varier la largeur des branches des peignes ainsi que l'espace qui sépare celles-ci.

Nous pouvons réaliser un zoom sur la partie supérieure afin de mieux visualiser les motifs. La figure (9-39) présente la première partie de la forme imprimante.

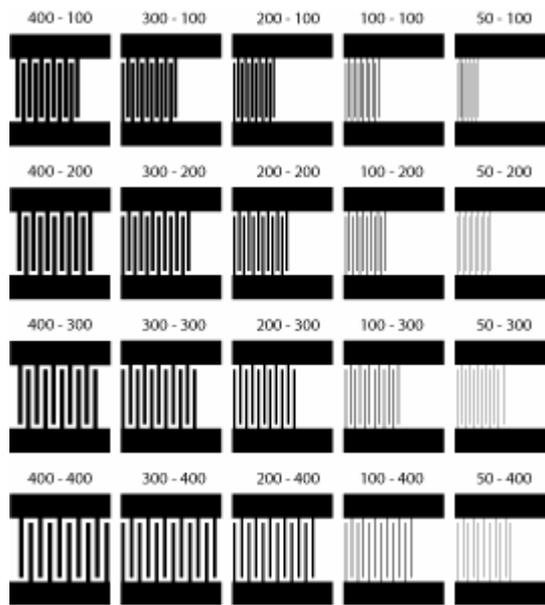


Figure (9-39) : détail de la forme imprimante pour la flexographie

### 3.2 Les impressions

Des impressions ont été réalisées avec une formulation à base de Baytron P HC, de Dynol et de Glycérol. La viscosité de 234 mPa.s est bien adaptée à la flexographie. Les motifs ont été imprimés à l'aide du Flexiproof 100. Deux supports ont été testés : le papier 6 et le PET.

La figure (9-40) présente des photographies réalisées au microscope à balayage électronique de deux impressions « 100-100 » orientées à 45 ° sur le PET et sur le papier 6.

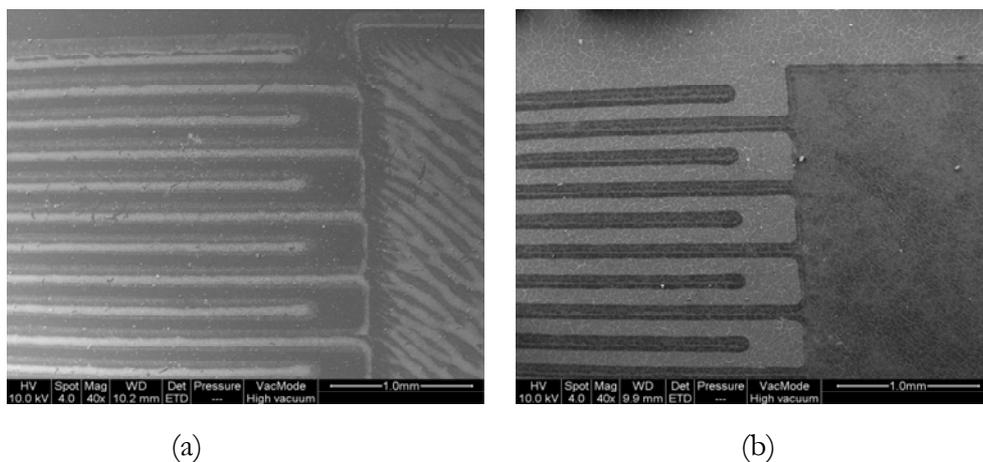


Figure (9-40) : photographies d'impression d'encre à base de Baytron P HC réalisées en flexographie sur PET (a) et sur le papier 6 (b)

Sur la photographie (a), l'orientation des canaux formés par le polymère (partie claire) est dans le sens marche. Le halo caractéristique du procédé flexographie est bien visible.

Sur la photographie (b), l'impression est de meilleure qualité. La microporosité du papier jet d'encre permet la formation d'une couche plus homogène.

La résistance des couches d'encre sur le papier 6 est très élevée (plusieurs centaines de megaOhms) alors que sur le PET une résistance de quelques centaines de kOhms peut être mesurée.

## **Conclusion de l'étude des impressions flexographiques**

La flexographie a le grand défaut de former un halo autour de l'impression. Pour des applications en électronique imprimée, la précision des premières couches est de rigueur. Il apparaît donc que l'utilisation de la flexographie est à proscrire pour les premières étapes d'une impression multicouches. Par contre, le grand avantage de cette technique est la faible pression exercée sur le support lors de l'impression ; nous pouvons donc envisager l'utilisation de la flexographie pour déposer les couches supérieures d'un empilement. Ainsi, le risque que les couches préalablement imprimées soient endommagées par la forme imprimante est minimisé.

En ce qui concerne les résultats obtenus lors des essais d'impression en flexographie, il apparaît clairement que cette technologie reste compétitive mais pour de grandes surfaces d'encre déposée en aplat ; ainsi l'effet de halo sera moins préjudiciable.

## Conclusion générale

Notre travail de thèse s'inscrit dans le contexte de l'électronique imprimée en série sur de grandes surfaces et à faible coût de production. Depuis près d'une dizaine d'années, les polymères conjugués ayant des propriétés spécifiques de conduction ou de photoluminescence sont au cœur de nombreuses thématiques de recherche. Les travaux initiés par Heeger, MacDiarmid et Shirakawa sur les polymères conjugués ont aujourd'hui été repris par bon nombre de chercheurs afin d'améliorer leurs performances. La mise en solution plus ou moins complexe de ces matériaux permet le dépôt de couches successives conduisant à la création de composants électroniques de nouvelle génération. Les techniques de dépôt étaient jusque là proches des procédés utilisés pour la microélectronique classique : spincoating ou évaporation sous vide. Les procédés d'impression classiques industriels que sont l'héliogravure, la flexographie et l'offset, avec leur forte productivité, sont devenus une alternative intéressante pour la fabrication de composants électroniques tout organique sur supports souples. Pour cela il faut lever un certain nombre de verrous technologiques.

Les fabricants d'encre s'appliquent depuis plus d'un siècle à formuler des produits qui sont adaptés à chaque technique d'impression. La conception d'encres pigmentaires ou organiques ayant des propriétés spécifiques pour la microélectronique est au centre de cette nouvelle problématique. En effet, chaque procédé d'impression nécessite une formulation avec des caractéristiques rhéologiques et physico-chimiques adaptées. De plus la maîtrise de l'adéquation encre/support qui fait intervenir des notions d'adhésion et de mouillabilité requiert une étude approfondie des caractéristiques des supports d'impression qui peuvent être à base cellulosique ou plastiques.

Notre premier objectif a été de déterminer les matériaux que nous allons utiliser pour cette étude. Des encres conductrices métalliques ou à base de carbone sont apparues sur le marché ces dernières années. Nous avons pu en utiliser deux types différents, un à base de pigments carbone spécifique pour l'offset et un second à base de pigments métalliques pour des impressions en flexographie. Par ailleurs des solutions à base de polymères conducteurs sont disponibles commercialement, mais peu d'entre elles sont utilisables directement en tant qu'encre. Nous avons opté pour des émulsions aqueuses de poly(3,4-éthylène dioxythiophène) afin d'obtenir le meilleur compromis entre la conductivité et la stabilité. Les supports d'impression sélectionnés sont soit des papiers soit des plastiques.

Ces supports ont été caractérisés par des mesures de rugosité à l'aide de deux appareils : un profilomètre optique pour les supports plastiques et un système d'imagerie en 3 D pour les papiers. L'énergie de surface des plastiques a été déterminée par analyse d'image et par la méthode de la large goutte.

Nous avons ensuite modifié les émulsions commerciales des polymères conducteurs afin de les adapter aux exigences de l'héliogravure et de la flexographie. Pour modifier la viscosité nous avons utilisé trois co-solvants l'éthanol, l'éthylène glycol et le glycérol. Ces deux derniers ont aussi joué le rôle de dopants secondaires. La tension superficielle des encres a dû être adaptée en fonction de l'énergie de surface des supports afin de pouvoir les imprimer. Des tensioactifs non ioniques : le Dynol 604 et le Tween 80 ont été utilisés. Le Dynol 604 étant plus efficace a donc été retenu dans la formulation finale. Les encres pour héliogravure et flexographie ont des compositions proches ; cependant la viscosité diffère et doit être plus faible pour les impressions en héliogravure. La viscosité souhaitée pour l'encre finale a conduit au choix du dopant secondaire. L'éthylène glycol a ainsi été retenu pour les encres héliogravure et le glycérol pour la flexographie.

La dernière partie de la thèse a été consacrée aux impressions réalisées avec les différentes encres formulées et à la caractérisation des dépôts. Les mesures électriques représentent la finalité de ce travail, aussi avons-nous pris comme référence les impressions avec une encre métallique déjà utilisée industriellement et bien connue pour sa faible résistance. Ces impressions ont été réalisées en héliogravure. Les imprimés présentent une faible résistance, de l'ordre de 0,5 Ohms. La viscosité un peu élevée de l'encre n'a pas permis un dépôt homogène. Nous avons pu caractériser ces dépôts, reproduisant la forme des alvéoles du cylindre, par imagerie 3D.

Les impressions avec les encres polymères conductrices déposées en flexographie et en héliogravure ont été étudiées. Elles montrent la possibilité d'utiliser ces deux procédés d'impression pour la fabrication de composants électroniques.

Cependant, actuellement, les différents procédés ne peuvent être tous utilisés pour déposer les différentes couches d'un microcomposant électronique. Pour évaluer la faisabilité de l'utilisation des techniques d'impression pour des applications en électronique imprimée, il convient de prendre les différents procédés dans leur globalité. Il faut tenir compte de la plus ou moins grande facilité à formuler l'encre ayant une bonne compatibilité avec la forme imprimante jusqu'à son dépôt sur le support. Si nous prenons l'exemple d'un transistor organique à effet de champ (OFET) en configuration « top gate bottom contact », la première couche déposée est conductrice. Les électrodes Source et Drain qui sont ainsi imprimées ont des exigences particulières en terme de finesse et de rugosité.

Nous avons précisé précédemment, l'importance que pouvait avoir la largeur de l'espace entre ces deux électrodes (ou canal) sur l'efficacité d'un transistor. Dans cet exemple la flexographie par son manque de précision n'est pas adaptée pour le dépôt des électrodes Source et Drain. L'utilisation de l'offset ou de l'héliogravure est donc davantage recommandée.

Il apparaît donc dans cet exemple relativement simple, que le choix de la technique d'impression sera primordial pour l'obtention des performances souhaitées. Notre travail s'est principalement orienté vers l'optimisation des encres et des paramètres d'impression afin de diminuer la résistance des films d'encre déposés.

Une étude menée sur la viscosité des encres pourrait venir compléter nos travaux. En effet, les limites théoriques de viscosité des encres classiquement utilisées en imprimerie ne semblent pas pouvoir s'appliquer aux encres particulières développées pour l'électronique imprimée. Ce changement de viscosité pourrait être induit par un changement de température dans un premier temps, afin de garder les mêmes formulations d'encre. L'augmentation de la température du support aura sûrement un impact sur les caractéristiques des dépôts d'encres polymères. L'augmentation de la température du support pendant (ou juste avant) l'impression permet une meilleure adhésion sur le support. Il serait intéressant de poursuivre par une étude de l'état de surface d'un support traité par effet corona afin d'augmenter l'énergie de surface et donc d'améliorer l'adhésion.



## Bibliographie

**Adamson A.W.** Physical chemistry and surfaces, 5ème edition, John Wiley and Sons, New York 1990.

**Andersson P. et al.** Active matrix displays based on all-organic electrochemical smart pixels printed on paper. *Adv Mater* 14, 1460-1464 (2002).

**Andrade J. D., Gregonis D.E. and Smith L.** Surface and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers, Vol. 1 (Ed. J. D. Andrade), Plenum, New York, Ch. 2, p. 15, 1985.

**Asberg P., Inganas O.** Hydrogels of a conducting conjugated polymer as 3-D enzyme electrode. *Biosens Bioelectron* 19, 199-207 (2003).

**Ashizawa S., Horikawa R., Okuzaki H.** Effects of solvent on carrier transport in poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) *Synth Met*, 153, 5-8 (2005).

**Aspler,** interactions of ink and water with the paper surface in printing. *Nordic pulp and paper research journal*, 8(1) 68 (1993).

**Ballarin B. et al** Thermal inkjet microdeposition of PEDOT-PSS on ITO-coated glass and characterization of obtained film, *Synth Met*, 146, 201-205 (2004).

**Bao Z., Dodabalapur A. and Lovinger A. J.** Soluble and processable regioregular poly(3-hexylthiophene) for thin film field-effect transistor. *Appl Phys Lett* 69, 4108-4110 (1996).

**Barnes H.A., Hutton J.F. and Walters K.** An Introduction to Rheology, Elsevier, Amsterdam 1989

**Barta P., Sanetra J. and Zagorska M.** Efficient electroluminescence in regioregular polyalkylthiophene light-emitting diodes. *Synth Met* 94, 119-121 (1998).

**Berggren M. et al.** Light-emitting diodes with variable colours from polymer blends. *Nature* 372, 444-6 (1994).

**Bisset D.E., Idle C.G., Leach R.H., and Williams C.H.,** The printing ink manual 1979.

**Blayo A.** Thèse de Doctorat de l'Institut Nationale Polytechnique de Grenoble (1994)

**Bruggeman D. A. G.,** *Ann. Phys. (Leipzig)*, 24, 636 (1935)

**Burns, et. al.,** Inkjet Printing of Functional Materials -Inkjet Printing of Polymer Thin-Film Transistor Circuits, *MRS Bull.*, 28(11) (2003).

**Calvert P.;** Inkjet Printing for Materials and Devices, *Chem. Mater*, 13, 3299 (2001).

**Carter A.R.,** Optimizing polymeric field-effect devices, not published, (2003).

**Chalmers I.R.** Flexographic printability of packaging grade papers. *Appita Journal* 335-341. (1997).

**Crispin X. et al** The origin of high conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT-PSS) plastic electrodes, *Chem Mater*, 18, 4354-4360, (2006).

**Cui X., Martin D.C.** Electrochemical deposition and characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) on neural microelectrode arrays. *Sens Actuators, B* 89, 92-102 (2003).

**Dykes Y.** *Flexography: Principles & Practices*. (1999).

**Edward C.** PEDs are Coming, *Printable Electronics and Displays*, *Printed Electronics* 2004, Dec 7 (2004), New Orleans. USA

**Eisenstein E.**, *The Printing Press as an Agent of Change*, Cambridge University Press, United Kingdom, (1997).

**Elschner A. et al.** PEDT/PSS for efficient hole-injection in hybrid organic lightemitting diodes. *Synth Met* 111, 139-143 (2000).

**Eltgen J.J.** *Techniques d'Impression d'Images Numérisées. Techniques de l'Ingénieur, Traité d'Electronique*(1992).

**Epstein A. J., MacDiarmid A. G.** Polyanilines: From solitons to polymer metal, from chemical curiosity to technology. *Synth Met* 69, 179-182 (1995).

**Evans F., Wennerström, H.** *The colloidal domain: Where physics, chemistry, biology, and technology meet*, Wiley-VCH, New York. (1999).

**Evans P.S.A., Harrey P.M., Ramsey B.J., Harrison D.J.** Integrated Circuits – RF Circulator Structures Via Offset Lithography, *Electronics Letters*, 35 (19), (1999).

**Feast W.J., Tsibouklis J., Pouwer K.L., Groenendaal L. and Meijer, E.W.** Synthesis, processing and material properties of conjugated polymers. *Polymer* 37, 5017-5047 (1996).

**Fichet G., et al.** Self-organized photonic structures in polymer light-emitting diodes. *Adv Mater* 16, 1908-1912 (2004).

**Fowkes F.M.**, *Industrial engineering Chem.*, 56, 40, (1964).

**Fowkes F.M., Riddle Jr. F.L., Pastore W.E. and Weber A.A.** *colloids and surfaces* , 43, 367, (1990).

**Glemm K., Moroze S., Palepu R.M., Bhattacharya S.C.**, effect of ethylene glycol on the thermodynamic and micellar properties of Tween 40, 60 and 80, *Journal of dispersion Science and technology*, 26, 79-86, (2005).

**Good R.J., Van Oss C.J.**, *Modern Approaches to Wettability*; Schraeder, M. E., Loeb, G. I., Eds.; Plenum Press: New York, (1992).

**Green A.G., Woodhead A.E.** Aniline-black and allied compounds. Part I. *J Chem Soc* 97, 2388 - 2403 (1910).

**Groenendaal B.L., Jonas F., Freitag D., Pielartzik H., Reynolds, J.R.** Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: Past, present, and future. *Adv Mater* 12, 481-494 (2000).

**Harrey P. M., Ramsey B.J.**, Capacitative Type Humidity Sensor Fabricated Using the Offset Lithography Printing Process, Sensor and Actuators B, 87, (2002).

**Harrison D., Ramsey B.J., Sidney P., Evans A.**, US Patent 6,356,234

**Harrop P.**, Printed Electronics Masterclass presentation, Printed electronics 2004, , New Orleans. USA Dec 7 (2004).

**Heeger A. J.**, Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials. Synth Met 125, 23-42 (2001).

**Heuer H. W., Wehrmann R., Kirchmeyer S.** Electrochromic window based on conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene)- poly(styrene sulfonate). Adv Funct Mater 12, 89-94 (2002).

**Hohnholz D., MacDiarmid A.G., Sarno D.M., Jones Jr W.E.** Uniform thin films of poly-3,4-ethylene dioxythiophene (PEDOT) prepared by in-situ deposition, Chem Comm, 2444-2445, (2001).

**Holland G., Harrop P., Das R.**, The A to Z of Printed and Disposal Electronics Terms, April 2005.

**Huebler A.C. et al**, Ring Oscillator Fabricated Completely by Means of Mass Printing Technologies. Organic Electronics in press (2007).

**Ingnas O., et al.** Thiophene polymers in light emitting diodes: making multicolour devices. Synth Met 71, 2121-2124 (1995).

**Israelachvili J.**, Intermolecular and Surfaces Forces, Academic Press, London (1991).

**Johnson R.E., Dettre J.R.**, Surface and Colloid Science, 2, 106 (1969).

**Jozefowicz M. E. et al.** Multiple Lattice Phases and Polaron-Lattice Spinless-Defect Competition in Polyaniline. Phys Rev B 39, 12958-12961 (1989).

**Kananen J**, Water Transfer and dimensional changes of paper in a wet NIP, Licentiate Thesis, (2003).

**Kang E.T., Neoh K.G., Tan K.L.** Progress in Polymer Science (Oxford) 277-324, Elsevier Sci Ltd, (1998).

**Kempa H., et al.** On the applicability of different mass printing methods for the deposition of organic functional materials, Proceedings of the Organic Electronic Conference (2006).

**Kim W.H., Kushto G.P., Kim H., Kafafi Z.H.** Effect of annealing on the electrical properties and morphology of a conducting polymer used as an anode in organic light-emitting devices, J Poly Sc Part B: Poly Phys, 41, 2522-2528, (2003).

**Kirkpatrick S.** Percolation and Conduction, Rev. Mod. Phys. 45, 574 - 588 (1973)

**Larpent C.**, « Tensioactifs » Les techniques de l'Ingénieur, dossier K432 (1995).

**Landauer R.** IBM J. Res. Dev. 1, 223 (1957)

- Leach R.H., Pierce R.J.**, The printing ink manual. 5th ed. London, Blueprint, (1993).
- Lochun D., Kilitziraki M.**, Post-processing of Conductive Lithographic Films for Multilayer Device Fabrication, IEEE/CPMT Electronics Manufacturing Technology Symposium, (1999).
- MacDiarmid A.G., Epstein A.**, The concept of secondary Doping as applied to polyaniline, Synthetic metals, 65, 103 (1994).
- MacDiarmid A.G.** Synthetic metals: a novel role for organic polymers. Synth. Met 125, 11-22 (2001).
- Majumdar H.S., Bolognesi, A., Pal A.J.** Memory applications of a thiophene-based conjugated polymer: Capacitance measurements. J Phys D: Appl Phys 36, 211-215 (2003).
- Majumdar H.S., Bolognesi, A., Pal, A.J.** Switching and memory devices based on a polythiophene derivative for data-storage applications. Synth Met 140, 203-206 (2004).
- Martin B.D. et al** Hydroxylated secondary dopants for surface resistance enhancement in the transparent poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(4-styrenesulfonate) thin films. Synth Met, 142, 187-193,(2004).
- Mastragostino M., Paraventi R., Zanelli A.** Supercapacitors based on composite polymer electrodes. J Electrochem Soc 147, 3167-3170 (2000).
- Meier B.**, All Printed organic electronic, Paper surface workshop karlstad, 7 et 8 decembre 2006 .
- Moliton A., Hiorns R.C.** Review of electronic and optical properties of semiconducting and  $\pi$ -conjugated polymers: Applications in optoelectronics. Polym Int 53, 1397-1412 (2004).
- Mozzo G**, colloque Adhésion et Physico-Chimie des surfaces solides, Société Chimique de France, Mulhouse, (1969).
- Nilsson D. et al.** Bi-stable and dynamic current modulation in electrochemical organic transistors. Adv Mater 14, 51-54 (2002).
- Nilsson D., Robinson N., Berggren, M., Forchheimer R.** Electrochemical logic circuits. Adv Mater 17, 353-358 (2005).
- Ong B., Wu Y., Jiang L., Liu P., Murti K.** Polythiophene-based field-effect transistors with enhanced air stability. Synth Met 142, 49-52 (2004).
- Ouyang J. et al** On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(4-styrenesulfonate) film through solvent treatment, Polymer, 45, 8443-8450, (2004).
- Ouyang J. et al**, High-conductivity poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(4-styrenesulfonate) film and its application in polymeric optoelectronic devices, Adv Funct Mat, 15, 2, (2005).
- Owens D.K., Wendt R.C.**, J Appl Poly Sc , 13, 1741 (1969).
- Pettersson A.A., Ghosh S., Inganas O.**, Optical anisotropy in thin films of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(4-styrenesulfonate), Org Elect, 3, 143-148, (2002).

- Pineaux B.** cours sur l'héliogravure, Ecole Française de Papeterie et des Industries Graphiques
- Ramsey B.J., Evans P.S.A., Harrison D.,** A Novel Circuit Fabrication Technique Using Offset Lithography, *Journal of Electronics Manufacturing*, 7, 63, (1997).
- Reuter K.,** Influence of process parameters on the electrical properties of offset printed conductive polymer layers. *Progress in Organic Coatings*, 58, 4, p. 312-315 (2007).
- Rousset E., Baudin G., Cugnet P., Viallet A.,** Screened Offset Plates: A Contact Angle Study, *J. Imaging Sc. and Tech.*, 45 (6), 517-522 (2001).
- Salaneck W.R., Friend R.H. Bredas J.L.** Electronic structure of conjugated polymers: consequences of electron-lattice coupling. *Phys Rep* 319, 231-251 (1999).
- Sangoi R., et al.** Printing Radio Frequency Identification (RFID) Tag Antennas using Inks Containing Metal Nanoparticles, *J. of Dispersion and Science Technology*, 25, 4, (2004).
- Shepherd P.R., Evans P.S.A., Ramsey B.J.; Harrison D.J.,** Lithographic Technology for Microwave Integrated Circuits, *Electronics Letters*, 33 (6), 483 (1997).
- Sicot L. et al.** Improvement of the photovoltaic properties of polythiophenebased cells. *Sol Energy Mater Sol Cells* 63, 49-60 (2000).
- Sirringhaus H., Tessler N., Friend R.H.** Integrated optoelectronic devices based on conjugated polymers. *Science* 280, 1741-1744 (1998).
- Song M.Y., Kim K.J., Kim D.Y.** Enhancement of photovoltaic characteristics using a PEDOT interlayer in TiO<sub>2</sub>/MEHPPV heterojunction devices. *Sol Energy Mater Sol Cells* 85, 31-39 (2005).
- Speirs H.** Introduction to printing and finishing, Pira International, (1998).
- Stephanini J.P.** Impression industrielle: la place du jet d'encre. séminaire: "Impression Numérique: Nouveaux Procédés, Nouveaux Supports", EFPG, Grenoble. (1996).
- Su W.P., Schreiffer J.R., Heeger A.J.** Soliton Excitations in Polyacetylene. *Phys Rev B: Condens Matter* 22, 2099-2111 (1980).
- Su W.P., Schreiffer J.R., Heeger A.J.** Solitons in Polyacetylene. *Phys Rev Lett* 42, 1698-1701 (1979).
- Thompson B,** Printing Materials: Science and Technology. PIRA Printing Guide Series. Ed. (1998).
- Todd R.E.** Printing inks: Formulation principles, manufacture and quality control testing procedures, Pira International, (1994).
- Too C.O. et al.** Photovoltaic devices based on polythiophenes and substituted polythiophenes. *Synth Met* 123, 53-60 (2001).
- Viallet A., Rousset E., Baudin G.** Simple apparatus for contact angle measurements by the heavy drop method, review of scientific instrument, volume 70, Number 11, 4324-4327 (1999).

**Voit W. et al** Inkjet printing of well-adapted PEDOT-PSS dispersions, NIP 20, (2004).

**Walker J.M., Fetsko W.C.** Measurements of ink transfer in the printing of coated paper. American Ink Maker vol.33, no11, (1955).

**Weiss R., Baumann R.** Changing Offset Printing: From Color to Functionality, Latest Technology & Applications for Printed Electronics- Impact on Printing and Packaging, **21 Jan 2004.**

**White A.** High quality flexography, Pira International. (1992).

**Wu S.** Polymer interfaces and adhesion, Marcel Decker Inc., New York 1982,

**Zhang F., Johansson M., Andersson M. R., Hummelen J.C., Inganas O.** Polymer photovoltaic cells with conducting polymer anodes. Adv Mater 14, 662-665 (2002).



***Titre :***

Optimisation des paramètres d'impression pour l'électronique imprimée sur supports souples.

***Résumé :***

L'électronique imprimée prend place à l'interface entre les secteurs des industries graphiques et celui de la microélectronique. Les techniques d'impression industrielles classiques que sont l'héliogravure, la flexographie et l'offset présentent le grand avantage d'une productivité élevée en terme de surface imprimée. Une étape de recherche sur la formulation d'encre spécifiques pigmentaires ou à base de polymères fonctionnels se place au cœur de cette problématique. Ce travail de thèse s'inscrit dans le contexte de l'électronique imprimée avec l'optimisation des différents paramètres de transfert intervenant dans l'impression. De même, l'étude de la rhéologie et la physico-chimie des encres est une étape capitale et indissociable de la caractérisation des états de surface des supports. En effet si chaque procédé d'impression possède ses spécificités en termes de propriétés des encres utilisées, une bonne adéquation encre/support est nécessaire afin d'obtenir une impression ayant les caractéristiques recherchées.

Nous avons donc formulé différentes encres polymères conductrices en particulier à base de poly thiophène. Une étude des propriétés de surface et des caractéristiques physiques des différents papiers et plastiques a permis de choisir deux supports tests pour nos impressions. Enfin, une optimisation des paramètres d'impression a démontré l'influence des conditions d'impression sur les caractéristiques des dépôts effectués en particulier en terme de conduction électrique. Un état de l'art et une bibliographie font le point sur les avancées de l'électronique imprimée, ses applications et ses enjeux.

***Title:***

Optimization of printing parameters for printed electronic applications on flexible substrates.

***Abstract:***

Printed electronics takes place with the interface between the sectors of graphic industries and that of micro-electronics. The traditional industrial techniques of impression that are the gravure, the flexography and the offset have the great advantage of a higher productivity raised in terms of the produced surface. A stage of fundamental research, on the formulation of specific pigment inks or containing functional polymers, is placed in the middle of the problems. The work of this thesis falls under the context of printed electronic by the optimization of the various parameters intervening in the impression. Thus the rheology and the physico-chemistry of inks represent a capital objective that cannot be dissociated of the characterization step of the supports. Indeed each process of impression has its specificities in terms of inks properties. A good adequacy ink/support is obligatory in order to obtain an impression with the required characteristics.

We thus formulated various conducting polymeric inks in particular one containing poly (ethylene dioxythiophene) - poly (styrene sulphonate). A study of the properties of surface and physical characteristics of various papers and plastics was conducted and two media were chosen for our impressions. In addition, an optimization study of the impression parameters was carried out viewing to determine the influence of the impression conditions on the characteristics of the deposits layers, particularly of electric conduction. A state of the art and a bibliography research illustrate the projections of printed electronics, its applications and its challenges.